Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

176. BAND, 4. HEFT

MIT 30 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 20. AUGUST 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J.F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J.F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann, und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 176 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

Schwarz, H., Die photometrische Bestimmung des Vanadiums in Hartmetallen, Carbiden und Oxyden der Metalle Wolfram, Niob, Tantal und Titan. Mit 7 Textabbildungen 241

Issa, I. M., R. M. Issa and L. A. Shalaby, Polarographic Analysis. II. Polarography of Uranium in Sulphate Solutions. With 8 Figures in the Text 250

Issa, I. M., R. M. Issa and L. A. Shalaby, Polarographic Analysis. III. Polarographic Behaviour of Uranium in Phosphoric Acid Solutions. With 7 Figures in the Text 257

Menon, P. G., and D. Singh, Conductometric Estimation of Thorium in Dilute Thorium Chloride. With 4 Figures in the Text 264

Jahr, K. F., und J. Fuchs, unter Mitarbeit von W. Betcke, S. Oelsner und S. Skurnia, Eine neue chemische Methode der Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln. Mit 2 Textabbildungen 269

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus den Forschungsanstalten der Gebr. Böhler & Co., A.G., Edelstahlwerke Kapfenberg

Die photometrische Bestimmung des Vanadiums in Hartmetallen, Carbiden und Oxyden der Metalle Wolfram, Niob, Tantal und Titan

Von
HEINZ SCHWARZ

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 31. März 1960)

Wie aus der Fachliteratur zu entnehmen ist, erfolgt die Bestimmung des Vanadiums in wolframhaltigen Hartmetallen fast ausschließlich auf maßanalytischem Wege, und zwar durch potentiometrische Titration mit Eisen(II)-ammoniumsulfat oder Kaliumpermanganat. Diese Methoden[1,4b,10] setzen die Abtrennung des Wolframs vor der Vanadiumtitration voraus, was verständlicherweise einen nicht immer tragbaren Zeitaufwand erfordert. WEIHRICH[13] schlägt jedoch vor, eine alkalische Aufschlußlösung mit Phosphor-Schwefelsäure anzusäuern und in der so erhaltenen Probe das Vanadium neben dem vorhandenen Wolfram potentiometrisch zu titrieren. Wie Versuche gezeigt haben, bringt dieses Verfahren zwar eine Abkürzung der Analysendauer, führt jedoch zu Minderbefunden (Tab. 5). Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Reihe von Vanadiumtitrationen bei Anwesenheit von Wolfram durchgeführt, über deren Ergebnisse am Schluß noch kurz berichtet werden soll.

Im folgenden wird ein *photometrisches* Verfahren beschrieben, das die Bestimmung des Vanadiums neben Wolframat gestattet und sich bei der Untersuchung von Hartmetallen und deren Rohstoffen bewährt hat. Vanadiumgehalte bis zu 3% können in den erwähnten Materialien rasch und sicher ermittelt werden.

Das Verfahren beruht darauf, daß eine alkalische Wolframatlösung mit Wasserstoffperoxyd das gelb gefärbte Tetraperoxywolframat, $Na_2[W(O_2)_4] \cdot aq$, bildet, welches beim Ansäuern in farbloses Diperoxywolframat, $Na[HWO_6]aq$, übergeht[6b,7]. Die gelbbraune Färbung der Übervanadinsäure wird durch das anwesende Wolfram nicht beeinträchtigt.

Wie im Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium[4a] angegeben ist, kann man dies zur Vanadiumbestimmung im Stahl benutzen. Das Wolfram wird zunächst vom Vanadium durch Abdampfen der sauren Probenlösung getrennt. Die im Wolfram(VI)-oxyd zurückbleibenden

Vanadiumspuren werden colorimetrisch bestimmt, indem man das Wolfram(VI)-oxyd in Natronlauge löst, die alkalische Lösung mit Wasserstoffperoxyd versetzt, mit Schwefelsäure ansäuert und die Farbe der filtrierten Lösung mit der einer gleichartig behandelten Lösung von bekanntem Vanadiumgehalt vergleicht.

Nach unseren Vorversuchen kann die mit Schwefelsäure angesäuerte Wolframatlösung bei genügender Wasserstoffperoxydkonzentration zum Sieden erhitzt und sogar längere Zeit gekocht werden, ohne daß Wolframsäure ausfällt oder eine Färbung auftritt. Bei der photometrischen Messung gegen Wasser bei 470 nm (Filter S 47) ist keine meßbare Extinktion festzustellen. Die durch eine bestimmte Menge Vanadium hervorgerufene Extinktion ist in der Wolframatlösung genau ebenso groß wie in einer wolframfreien Lösung. Es sollte daher möglich sein, das Vanadium in der wolframhaltigen Lösung photometrisch ebenso zu bestimmen wie in Abwesenheit von Wolfram[2,5,11]. Die im folgenden beschriebenen Versuche bestätigen, daß dies tatsächlich zutrifft.

Versuchsteil

Apparat. Alle photometrischen Messungen wurden mit dem Photometer Elko II der Fa. Zeiss durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine Wolframdrahtlampe. Die Küvetten hatten eine Schichtlänge von 50 mm.

Lösungen und Reagentien. Natriumvanadatlösung: 0,8926 g V_2O_5 (Merck) wurde in möglichst wenig Natronlauge gelöst. Die Lösung wurde mit Wasser auf 1 l verdünnt. 1 ml der Lösung enthielt also 0,0005 g Vanadium.

Natriumwolframatlösung. Eine Lösung von 40,36 g $Na_2WO_4 \cdot 2\,H_2O$ (Kahlbaum) wurde filtriert und dann mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. 10 ml der Lösung enthielten 0,225 g Wolfram.

Außerdem wurden verwendet: Natriumcarbonatlösung (25 g Na_2CO_3 im Liter), 3%ige Wasserstoffperoxydlösung, Schwefelsäure (D 1,28), 20%ige Kaliumfluoridlösung.

Absorptionskurve

15,00 ml Natriumvanadatlösung und 10,00 ml Natriumwolframatlösung wurden in einem 200 ml-Meßkolben der Reihe nach versetzt mit 100 ml Natriumcarbonatlösung, (25 g Na_2O_3 im Liter), 6 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd und 35 ml Schwefelsäure (D 1,28). Das entwickelte CO_2 wurde aus der Lösung durch einen lebhaften Luftstrom ausgetrieben. Nach dem Auffüllen mit Wasser zur Marke erfolgten die Extinktionsmessungen mit den in Abb. 1 angegebenen S-Filtern.

Abb. 1 zeigt, daß die Lösung im Wellenlängenbereich des Filters S 47 ein scharf ausgeprägtes Absorptionsmaximum besitzt. Alle folgenden Messungen erfolgten daher mit Filter S 47.

Einfluß der Zeit auf die Farbtiefe

5,00 ml Natriumvanadatlösung, 10 ml Natriumwolframatlösung und 100 ml Sodalösung wurden im 200 ml-Meßkolben mit 6 ml 3%iger H_2O_2-Lösung versetzt und hierauf mit 35 ml Schwefelsäure (D 1,28) angesäuert. Nach Entfernung des CO_2 durch Einleiten von Luft wurde mit H_2O aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und in den angegebenen Zeitabständen gegen Wasser photometriert.

Wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, bleibt die Extinktion mindestens 6 Std unverändert. Auch eine sogleich nach Fertigstellung der Probe durch geführte Photometrierung bringt richtige Extinktionswerte.

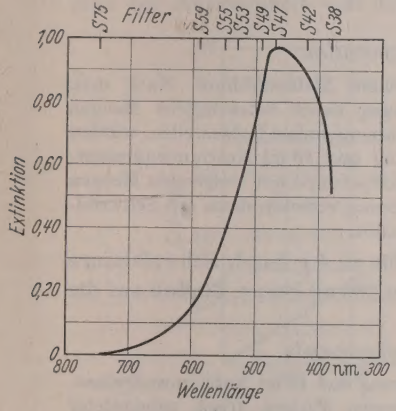

Abb. 1

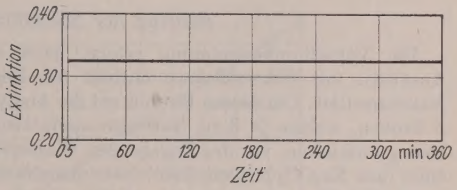

Abb. 2

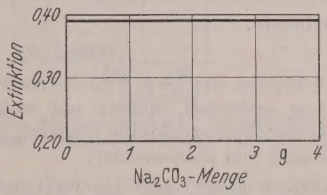

Abb. 4

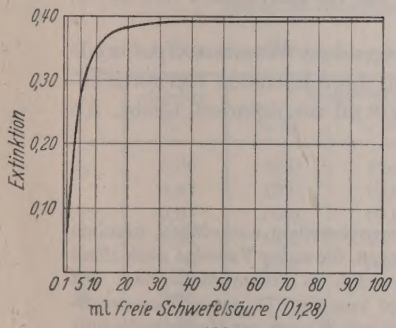

Abb. 3

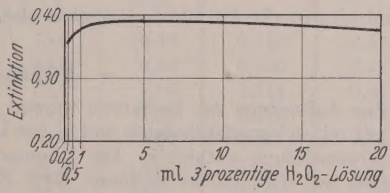

Abb. 5

Abb. 1. Absorptionskurve der Übervanadinsäure. Elko II, 50 mm-Küvette, Wolframdrahtlampe. Volumen der Endlösung: 200 ml

Abb. 2. Farbbeständigkeit der Übervanadinsäurelösung in Abwesenheit von Kaliumfluorid. Filter S 47 50 mm-Küvette, Wolframdrahtlampe. Volumen der Endlösung: 200 ml

Abb. 3. Einfluß der Schwefelsäurekonzentration. Filter S 47, 50 mm-Küvette, Wolframdrahtlampe. Volumen der Endlösung: 200 ml

Abb. 4. Einfluß der Salzkonzentration auf die Farbtiefe. Filter S 47, 50 mm-Küvette, Wolframdrahtlampe. Volumen der Endlösung: 200 ml

Abb. 5. Einfluß der Wasserstoffperoxydkonzentration auf die Farbtiefe. Filter S 47, 50 mm-Küvette, Wolframdrahtlampe. Volumen der Endlösung: 200 ml

Einfluß der freien Schwefelsäure

10 Proben mit je 6,00 ml Natriumvanadatlösung und 10 ml Natriumwolframatlösung wurden in 200 ml-Meßkolben mit 50 ml H_2O verdünnt und nach Zugabe von je 6 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd mit steigenden Mengen Schwefelsäure (D 1,28) versetzt.

Wie aus Abb. 3 hervorgeht, wird das Farbmaximum nur dann erreicht, wenn in einem Endvolumen von 200 ml mindestens 25 ml freie Schwefelsäure (D 1,28) vorhanden sind. Eine weitere Zugabe von Schwefelsäure ist ohne Einfluß auf die Farbtiefe.

Einfluß der Salzkonzentration

Die Vanadiumbestimmung erfolgt nach einem Sodaaufschluß. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure enthält die Lösung daher beträchtliche Mengen Natriumsulfat. Um dessen Einfluß auf die Analysenergebnisse festzustellen, wurden 5 Proben, welche je 6 ml Natriumvanadatlösung und 10 ml Natriumwolframatlösung enthielten, vor der Zugabe von Wasserstoffperoxyd mit steigenden Mengen einer (aus Na_2CO_3 hergestellten) Natriumsulfatlösung versetzt, dann mit Schwefelsäure (D 1,28) angesäuert und auf 200 ml aufgefüllt.

Wie man aus Abb. 4 entnimmt, haben bis zu 4 g durch Schwefelsäure umgesetzte Soda in einem Endvolumen von 200 ml keinen Einfluß auf die Farbtiefe.

Einfluß des Wasserstoffperoxyds

8 Proben, welche je 6 ml Natriumvanadatlösung und 10 ml Natriumwolframatlösung enthielten, wurden mit steigenden Mengen 3%iger, frisch zubereiteter Wasserstoffperoxydlösung versetzt, wie immer auf ein Endvolumen von 200 ml gebracht und photometriert.

Abb. 5 zeigt, daß die Farbtiefe mit steigendem Wasserstoffperoxydgehalt rasch zunimmt, bei Zugabe von 4 ml ihren höchsten Extinktionswert erreicht und bis zu einer Menge von 8 ml unverändert bleibt. Ab 8 ml nimmt die Farbtiefe langsam ab[5].

Eichkurve

Zur Aufstellung der Eichkurve wurden 2 Versuchsreihen ausgeführt, nämlich a) mit reinen Vanadatlösungen und b) mit Lösungen, die außer Vanadat auch 10 ml Wolframatlösung enthielten. Die Lösungen wurden in 200 ml-Meßkolben mit Wasser auf etwa 125 ml verdünnt. Nach Zugabe von 6 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd und 35 ml Schwefelsäure (D 1,28) wurde mit Wasser zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Die Messungen erfolgten wie üblich mit Filter S 47 (gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit) in 50 mm-Küvetten.

Wie Abb. 6 zeigt, fallen alle Meßpunkte in An- oder Abwesenheit von Wolframat in eine gemeinsame Eichgerade, die durch den Koordinatenursprung geht.

Einfluß der Legierungselemente

Beim gleichzeitigen Vorhandensein von Titan und Tantal oder Titan und Niob geht ein Teil des Titans wahrscheinlich unter Bildung von Heteropolysäuren aus Ta_2O_5 bzw. Nb_2O_5 und TiO_2 in Lösung[9]. Dieses Titan wird bekanntlich ebenfalls mit Wasserstoffperoxyd angefärbt und stört so die Vanadiumbestimmung. Durch Zugabe einer gemessenen Menge an 20%iger Kaliumfluoridlösung[3] vermag man die Pertitansäure zu entfärben. Wie aus Tab. 1 A ersichtlich ist, stören bei 10% Tantal,

10% Niob, 75% Wolfram Titangehalte bis 1% nicht. Bei größeren Titanmengen fallen die Vanadiumwerte zu hoch aus. In Abwesenheit von Niob und Tantal stören auch größere Titanmengen nicht (Tab. 1 B). Ebenso sind bei Abwesenheit von Titan selbst größere Gehalte an Niob und

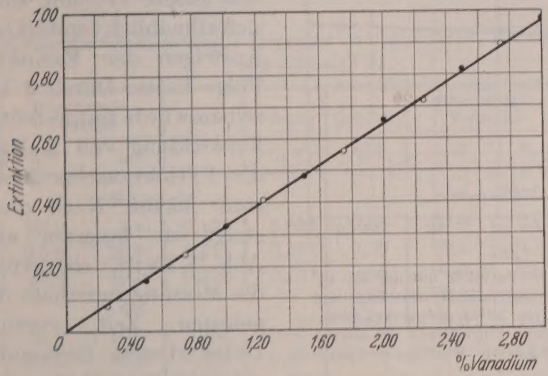

Abb. 6. Eichkurve: Elko II, Filter S 47, 50 mm-Küvette, Wolframdrahtlampe. Volumen der Endlösung: 200 ml. • reine Vanadatlösung, ○ Vanadat + Wolfram

Tabelle 1. *Vanadiumbestimmung in Gegenwart von Tantal, Niob, Wolfram und Titan*

	Gegeben	Beigemengte Legierungselemente				Extinktion	Gefunden
	% V	% Ta	% Nb	% W	% Ti		% V
A	0,36	10,0	10,0	75,0	0,10	0,120	0,37
	0,47	10,0	10,0	75,0	0,50	0,156	0,48
	0,97	10,0	10,0	75,0	1,00	0,312	0,96
	0,81	10,0	10,0	75,0	2,00	0,272	0,84
	0,28	10,0	10,0	75,0	5,00	0,107	0,33
B	0,63	—	—	85,0	10,0	0,198	0,61
	0,58	—	—	75,0	20,0	0,185	0,57
	0,58	—	—	65,0	30,0	0,189	0,58
	0,65	—	—	55,0	40,0	0,210	0,65
	0,57	—	—	35,0	60,0	0,187	0,58
	1,11	—	—	0	95,0	0,360	1,11
C	0,57	2,0	—	90,0	—	0,178	0,55
	0,57	4,0	—	90,0	—	0,180	0,56
	0,57	7,0	—	90,0	—	0,187	0,58
	0,63	10,0	—	85,0	—	0,200	0,62
	0,41	50,0	—	45,0	—	0,130	0,40
	0,87	95,0	—	0	—	0,280	0,87
	0,23	25,0	25,0	45,0	—	0,080	0,25
	0,56	—	2,0	90,0	—	0,180	0,56
	0,58	—	4,0	90,0	—	0,188	0,58
	0,63	—	5,0	90,0	—	0,203	0,63
	0,39	—	50,0	45,0	—	0,128	0,40
	0,54	—	95,0	0	—	0,170	0,53

Tantal ohne Einfluß (Tab. 1 C). Bei den in dieser Richtung durchgeführten Versuchen wurde die Kaliumfluoridlösung der bereits angefärbten, sauren Probelösung zugesetzt. 20 min nach Zugabe dieser Lösung trat eine leichte Trübung ein, welche sich allmählich verstärkte und ein Ansteigen der Extinktion zur Folge hatte. Durch 2 Versuchsreihen wurde festgestellt, daß bei Verwendung von Kaliumfluorid die Extinktion bis 20 min konstant bleibt. Nach dieser Zeit steigt sie langsam an (siehe Abb. 7). Es ist daher erforderlich, die Messung innerhalb der angegebenen Zeit vorzunehmen. Unter diesen Bedingungen ergeben sich in Proben mit 95% Wolfram und 0,05—3% Vanadium sehr befriedigende Vanadiumwerte (siehe Tab. 2).

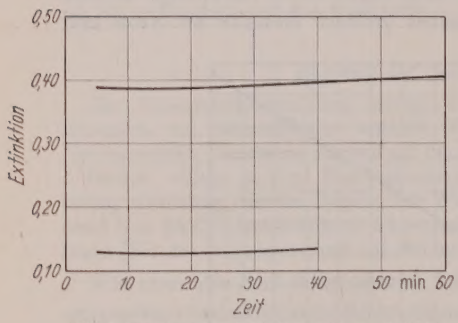

Abb. 7. Zunahme der Farbtiefe mit der Zeit bei 2 verschiedenen Vanadiumkonzentrationen und Verwendung von je 10 ml 20%iger Kaliumfluoridlösung in einem Endvolumen von 200 ml. Filter S 47, 50 mm-Küvette, Wolframdrahtlampe

Tabelle 2. *Vanadiumbestimmung bei Verwendung von 10 ml 20%iger Kaliumfluoridlösung je Probe*
Gemessen innerhalb 20 min nach erfolgter Anfärbung

Gegeben % V	% W	Extinktion	Gefunden % V	Gegeben % V	% W	Extinktion	Gefunden % V
0,04	95,0	0,015	0,05	1,80	95,0	0,582	1,80
0,10	95,0	0,032	0,10	2,40	95,0	0,775	2,40
0,40	95,0	0,130	0,40	3,00	95,0	0,973	3,01
0,95	95,0	0,308	0,95				

Molybdate geben mit Wasserstoffperoxyd, ähnlich wie das Wolfram in saurer Lösung, blaßgelbe Diperoxymolybdate[6a]. Molybdängehalte bis 2% stören die Vanadiumbestimmung jedoch nicht. Bei höheren Gehalten wird für je 1% Molybdän 0,008% vom Vanadiumwert abgesetzt (siehe Tab. 3).

Von weiteren Metallen können ohne Störung in der zu untersuchenden Probe vorhanden sein: bis zu 40% Kobalt, bis zu 6% Eisen und bis zu 6% Mangan (Tab. 3). Die Anwesenheit von mehr als 6% Eisen[8] und mehr als 6% Mangan führt zu Minderbefunden. Ist mehr als 0,5% des vorhandenen Chroms als Chromat vorhanden, so fallen die Werte zu hoch aus (siehe Tab. 3).

Tab. 4 enthält die Ergebnisse der Analyse von Wolfram-Vanadium-Gemischen mit 95% Wolfram und bis zu 3% Vanadium. Die gefundenen

Vanadiumgehalte stimmen mit den Sollwerten durchwegs sehr gut überein.

Arbeitsvorschrift für die Vanadiumbestimmung in Hartmetallen

1 g der feingepulverten Probe wird in einem geräumigen Platintiegel 2 Std bei 800° C unter Sauerstoffzufuhr zu Oxyd verglüht. Hierauf kühlt man ab, trägt 10 g

Tabelle 3. *Vanadiumbestimmung in Gegenwart von Molybdän, Kobalt, Eisen, Mangan und Chrom(VI)*

Gegeben	Beigemengte Elemente		Extinktion	Gefunden	Gegeben	Beigemengte Elemente		Extinktion	Gefunden
% V	% W	%		% V	% V	% W	%		% V
	Mo					Mn			
0,50	90,0	5,0	0,175	0,50*	0,58	90,0	2,0	0,194	0,60
0,50	75,0	20,0	0,215	0,50*	0,59	90,0	4,0	0,194	0,60
0,50	55,0	40,0	0,270	0,51*	0,59	90,0	6,0	0,188	0,58
	Co				0,63	90,0	8,0	0,193	0,60
0,63	85,0	10,0	0,202	0,62	0,60	90,0	9,0	0,183	0,57
0,59	75,0	20,0	0,192	0,59			Cr^{VI}		
0,57	65,0	30,0	0,180	0,56	0,50	95,0	0,1	0,160	0,49
0,61	55,0	40,0	0,200	0,62	0,50	95,0	0,3	0,162	0,50
	Fe				0,50	95,0	0,4	0,161	0,50
0,61	90,0	2,0	0,195	0,60	0,50	95,0	0,5	0,165	0,51
0,57	90,0	4,0	0,178	0,55	0,50	95,0	0,6	0,170	0,53
0,60	90,0	6,0	0,199	0,62	0,50	95,0	0,8	0,175	0,54
0,57	90,0	8,0	0,165	0,51	0,50	95,0	1,0	0,180	0,56
0,57	85,0	10,0	0,160	0,49	0,50	95,0	2,0	0,200	0,62
0,58	75,0	20,0	0,158	0,49	0,50	95,0	4,0	0,220	0,68
0,59	55,0	40,0	0,135	0,42	0,50	95,0	5,0	0,235	0,73

* Nach Abzug von 0,04; 0,16 bzw. 0,32% als Korrektur.

Tabelle 4. *Vanadiumbestimmung in Wolfram-Vanadiumgemischen*

Gegeben % V	Beigemengt % W	Extinktion	Gefunden % V	Gegeben % V	Beigemengt % W	Extinktion	Gefunden % V
0,64	95,0	0,208	0,64	1,80	95,0	0,582	1,80
1,19	95,0	0,388	1,20	2,40	95,0	0,775	2,40
1,79	95,0	0,590	1,82	3,00	95,0	0,973	3,01
2,40	95,0	0,780	2,41	0,25	95,0	0,082	0,25
3,00	95,0	0,980	3,03	0,80	95,0	0,260	0,80
0,04	95,0	0,015	0,05	1,36	95,0	0,438	1,35
0,10	95,0	0,032	0,10	1,97	95,0	0,642	1,99
0,60	95,0	0,193	0,60	2,94	95,0	0,953	2,95
1,20	95,0	0,390	1,21				

Natriumcarbonat in den Tiegel ein, mischt gut durch und schmelzt bei bedecktem Tiegel etwa $^1/_2$ Std bei 900—1000° C. Nach dem Abkühlen bringt man den Schmelzkuchen in ein 400 ml-Becherglas und spült die noch im Tiegel verbleibenden Aufschlußreste mit warmem Wasser nach. Nun verdünnt man mit Wasser auf ungefähr

100 ml, kocht bis zur Zersetzung des Schmelzkuchens, zerstört etwa gebildetes Permanganat mit wenig Alkohol und kocht gegebenenfalls weitere 5 min. Hierauf wird mit Wasser in einen 500 ml-Meßkolben übergespült abgekühlt, zur Marke aufgefüllt und durch ein doppeltes Faltenfilter filtriert. Die zuerst durchlaufenden 30—50 ml werden verworfen, dem weiteren Filtrat entnimmt man 125 ml (entsprechend 0,25 g der Probe) bringt in einen 200 ml-Meßkolben, versetzt mit 6 ml 3%iger H_2O_2-Lösung und 35 ml Schwefelsäure (D 1,28) und leitet hernach zwecks Austreibung des Kohlendioxydes 2 min lang einen lebhaften Luftstrom durch die Lösung. Sodann fügt man 10 ml 20%ige Kaliumfluoridlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, schüttelt gut durch und photometriert innerhalb von 20 min mit Filter S 47 in 50 mm-Küvetten gegen Wasser.

Für das verwendete Gerät gilt die Beziehung: $\%\ V = E \cdot 3{,}092$.

Eine Einzelnalyse nach diesem Verfahren ist in 3,5 Std durchführbar. Bei bereits in Oxydform vorliegenden Proben verringert sich die Analysendauer um 2 Std.

Anhang

Maßanalytische Vanadiumbestimmung nach R. Weihrich[13]

0,5 g Hartmetall werden in einem Nickeltiegel mit Natriumperoxyd aufgeschlossen. Nach dem Auslaugen säuert man mit einem Gemisch von 50 ml Phosphorsäure (D 1,30) und 50 ml Schwefelsäure (1:1) an, kocht auf, entfernt den Nickeltiegel und titriert schließlich mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung potentiometrisch.

Nach dieser Methode haben wir Gemische von Wolframcarbid und Vanadiumcarbid mit bekanntem Vanadiumgehalt analysiert. Wie die Beleganalysen in Tab. 5 zeigen, fielen die nach dieser Methode erhaltenen Werte zu niedrig aus. Auch Gemische von reinen Natriumwolframat- und Natriumvanadatlösungen gaben zu niedrige Vanadiumwerte. Die mit Eisen(II)-ammoniumsulfat austitrierten Lösungen waren in allen diesen Fällen blauviolett gefärbt, was nach TICHONOVA[12] auf einen Phosphorwolframvanadiumkomplex hinweist, dessen Zusammensetzung bisher nicht bekannt ist. Bei reinen wolframfreien Vanadatlösungen wurde stets der theoretische Vanadiumwert wiedergefunden, gab man jedoch Wolfram zu, so waren die austitrierten Lösungen wiederum blauviolett und alle Vanadiumwerte zu niedrig.

Tabelle 5. *Vanadiumbestimmung nach der Methode von Weihrich*

% W	Soll % V	Extinktion	Gefunden % V
95,0	0,40	0,113	0,35
95,0	0,40	0,090	0,28
95,0	0,40	0,107	0,33
95,0	0,40	0,097	0,30

Wegen dieser Schwierigkeiten wird im Schrifttum[1,4b,10] meist empfohlen, vor der Vanadiumtitration eine Abtennung von Wolfram vorzunehmen. Nach der im Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium[4b] beschriebenen Arbeitsweise soll das Vanadium durch zweimaliges Abdampfen der mineralsauren Lösung vom Wolfram getrennt und in den vereinigten Filtraten potentiometrisch titriert werden. Diese Methode

läßt an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, sie entspricht aber wegen ihrer Langwierigkeit nicht den Anforderungen, die an ein modernes Prüfverfahren gestellt werden. PETZOLD[10] schlägt vor, das Vanadium durch einmaliges Abdampfen unter Zugabe von Wasserstoffperoxyd vom Wolfram zu trennen und im Filtrat durch Titration zu bestimmen. Wir stellten fest, daß das hierbei angefallene Wolfram(VI)-oxyd noch erhebliche Mengen an Vanadium enthält. Die Methode bringt gegenüber der im Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium veröffentlichten keine Vorteile.

Zusammenfassung

Nach einem kurzen Überblick über bereits bekannte Prüfverfahren zur Bestimmung des Vanadiums bei Anwesenheit von Wolfram wird eine Methode beschrieben, an Hand welcher Vanadiumgehalte bis 3% neben beliebigen Mengen Wolfram bestimmt werden können. Das Verfahren beruht darauf, das Wolfram durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd in farbloses Diperoxywolframat überzuführen, wobei das Vanadium angefärbt und die gebildete Übervanadinsäure photometrisch ausgewertet wird. Der Einfluß der verwendeten Reagentien und der Zeit auf die Farbtiefe wird festgelegt. Beleganalysen bestätigen die Brauchbarkeit des Verfahrens, das zur Untersuchung von Hartmetallen, Carbiden und Oxyden der Metalle Wolfram, Niob, Tantal und Titan angewendet werden kann.

Literatur

[1] Astm Methods of Chemical Analysis of Metals, published by the American Society for Testing Materials, Philadelphia Pa. 1956. S. 110—111. — [2] BERMEJO-MARTÍNEZ, F., u. M. P. CASTRO: Chemist- Analyst **48**, 2 (1959); vgl. diese Z. **172**, 60 (1960). — [3] ENDRASS, H.: Arch. Eisenhüttenwes. **15**, 447 (1941/42); vgl. diese Z. **126**, 119 (1943). — [4] Handbuch für das Eisenhüttenlaboratorium, 2. Band, Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf 1941. [a]) S. 141; [b]) S. 375—376. — [5] HARTKAMP, H.: diese Z. **169**, 339 (1959). — [6] HOFFMANN-RÜDORFF: Anorganische Chemie, 14. Auflage, Verlag Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1951. [a]) S. 664; [b]) S. 666. — [7] JAHR, K. F., u. E. LOTHER: Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 903 (1938); vgl. Chem. Zbl. **1938/I**, 4303. — [8] KASSLER, J.: Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1932. S. 81—82. — [9] MEYER, R. J., u. O. HAUSER: Die Analyse der Seltenen Erden und der Erdsäuren, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1912. S. 182. — [10] PETZOLD, W.: Die Cerimetrie und die Anwendung der Ferroine als maßanalytische Redoxindicatoren, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1955, S. 109. — [11] PINSL, H.: Angew. Chem. **50**, 115 (1937). — [12] TICHONOVA, A. A.: Zavodskaja Laborat. **16**, 1168 (1950); vgl. diese Z. **140**, 220 (1953). — [13] WEHRICH, R.: Die chemische Analyse in der Stahlindustrie, 3. Aufl., Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1942, S. 207.

H. SCHWARZ, Chemisches Laboratorium der Edelstahlwerke Gebr. Böhler & Co., A.-G., Kapfenberg, Steiermark (Österreich)

National Research Centre, Cairo, and Assiut University, Egypt, U.A.R.

Polarographic Analysis. II*

Polarography of Uranium in Sulphate Solutions

By

I. M. Issa, R. M. Issa and L. A. Shalaby

With 8 Figures in the Text

(Received March 26, 1960)

The polarographic behaviour of hexavalent uranium in sulphuric acid solution or solutions containing sulphate is not at all extensive. Thus, in 0.05 M H_2SO_4, Heal[2], Harris[1] and Kolthoff and Harris[5] found the polarograms to consist of three waves with half wave potentials amounting to -0.22 V, -0.4 V and -1.06 V vs. S.C.E. respectively and corresponding to the successive reduction of U^{VI} to $U^{V} + U^{IV}$, U^{IV} and U^{III}.

According to Heal[2] the diffusion current is proportional to the uranium concentration in solution.

It is well known that uranium(VI) can form sulphate complexes[6]. The aim of the present investigation is to study the polarography of hexavalent uranium in presence of different concentrations of sulphuric acid in order to find out whether this medium, as shown by Heal[2] and others, can be applied for the polarographic determination of this important element.

Experimental

Preparation of Solutions. a) The uranyl solution: 0.25 M hexavalent uranium solution was prepared by dissolving uranyl sulphate in 0.05 M sulphuric acid. The uranium content was estimated by precipitation of uranium as ammonium diuranate which was ignited to U_3O_8. From this solution a 0.01 M solution was prepared by appropriate dilution.

b) The supporting electrolytes: Sulphuric acid solutions of various concentrations were prepared by dilution of the AnalaR product and the sodium sulphate solutions by dissolving the AnalaR salt in redistilled water.

Sulphosalycilic acid and EDTA were added to the supporting electrolyte in some experiments.

The apparatus and experimental technique are the same as given in previous investigations[3]. The capillary characteristics in deareated 0.1 M KCl solution at open circuit are:

a) $m = 1.896$ mg. sec^{-1} $\quad t = 3.75$ sec
b) $m = 1.922$ mg. sec^{-1} $\quad t = 3.33$ sec

The mercury column was always adjusted at a height of 40 cm above the tip of the capillary.

* Part I: See Z. analyt. Chem. **174**, 4 (1960).

Results

Behaviour of Hexavalent Uranium in Sulphuric Acid Solutions

Fig. 1 shows that in 0.01 M acid, the polarograms consist of three waves of almost equal height. Increasing the acidity up to 0.05 M shifts $E_{1/2}$ of the second and third waves to more negative values whereas the first one is not appreciably affected. At an acid concentration of 0.055 M,

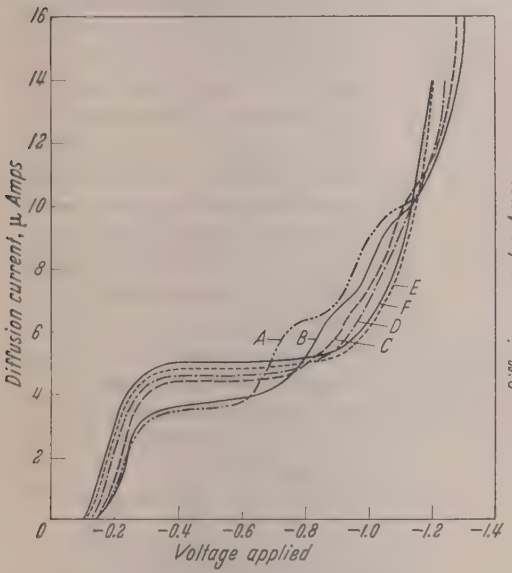

Fig. 1

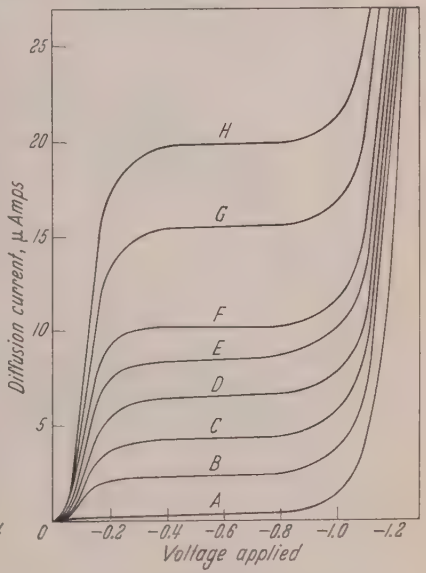

Fig. 2

Fig. 1. Effect of concentration of H_2SO_4 on polarograms of U^{VI}. *A* 0.01; *B* 0.02; *C* 0.055; *D* 0.2; *E* 0.5; *F* 1 M H_2SO_4

Fig. 2. Polarograms of U^{VI} in 1 M H_2SO_4. *A* residual; *B* 0.49; *C* 0.94; *D* 1.4; *E* 1.85; *F* 2.27; *G* 3.23; *H* 4.12 mM U^{VI}

Table

Concentration of H_2SO_4 M	i_d μA	$E^1/_2$ vs. sat. cal. el. V	Concentration of H_2SO_4 M	i_d μA	$E^1/_2$ vs. sat. cal. el. V
0.01	3.4	−0.24	1	5.1	−0.18
0.02	3.6	−0.25	4	4.41	−0.14
0.055	4.3	−0.23	6	3.92	−0.1
0.2	4.6	−0.21			(zero wave)
0.5	4.8	−0.19			

the second and third waves almost merge together to form a single wave which exhibits a slight break at about its middle.

In 0.055 M acid the first wave attains a higher diffusion current than at lower acidities whereas the other two waves can be identified with

difficulty. In 0.5 M H_2SO_4 or higher (see e.g. Fig. 2) the polarograms show only one wave. The diffusion current of this wave increases with the acidity of the medium up to 1 M but decreases at higher acid concentration. It is also apparent that $E_{1/2}$ shifts to less negative values by increasing acid concentration as can be observed from the Table.

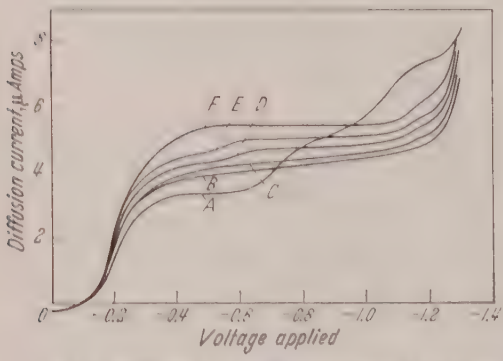

Fig. 3. Effect EDTA on polarograms of U^{VI}. *A* 1 mM U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4; *B* 0.9 mM U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4 + 0.9 mM EDTA; *C* 0.84 mM U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4 + 1.7 mM EDTA; *D* 0.78mM U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4 + 2.3 mM EDTA; *E* 0.73 mM U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4 + 3mM EDTA; *F* 0.7 mM U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4 + 3.4 mM EDTA

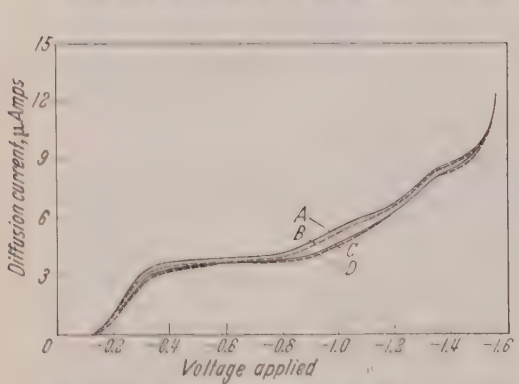

Fig. 4. Effect of sulphosalicylic acid (S. S. A.) on polarograms of U^{VI}. *A* in 0.05 M H_2SO_4; *B* in 0.05 M H_2SO_4 + 0.0002 M S.S.A.; *C* in 0.05 M H_2SO_4 + 0.001 M S.S.A.; *D* in 0.05 M H_2SO_4 + 0.002 M S.S.A.

The Effect of EDTA on the Polarograms of Hexavalent Uranium. As can be seen from the polarograms shown in Fig. 3, addition of EDTA to a solution containing 1 mM U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4 causes a shift of the second wave to less negative potentials. In the presence of 3 moles of EDTA per mole U^{VI}, the second wave merges almost completely with the first. The third wave shifts to more negative potentials and decreases in height by increasing the concentration of EDTA. Addition of quadrivalent uranium to the solution containing five moles EDTA per mole U^{VI} does not affect the polarogram indicating that U^{IV} is not reduced under these conditions.

The limiting current in presence of EDTA is not a linear function of the U^{VI} concentration.

The Effect of Sulphosalicylic Acid on the Polarograms of Hexavalent Uranium. Sulphosalicylic acid is known to form complexes with hexavalent uranium containing 1 and 2 molecules of the complexing agent for each uranium atom. As can be seen from Fig. 4, the addition of 0.2 mole sulphosalicylic acid per mole U^{VI} did not affect the polarogram. When the molar ratio acid to uranium is 1 : 1 the

second wave becomes suppressed and shifts to more negative potentials. When this ratio is made 5:1 the two waves intermingle forming a broken wave.

Behaviour of Hexavalent Uranium in Sodium Sulphate Solutions

Fig. 5 shows that in presence of 0.1 M Na_2SO_4 and 0.011 M H_2SO_4, the polarograms consist of two, waves, whose heights differ with the

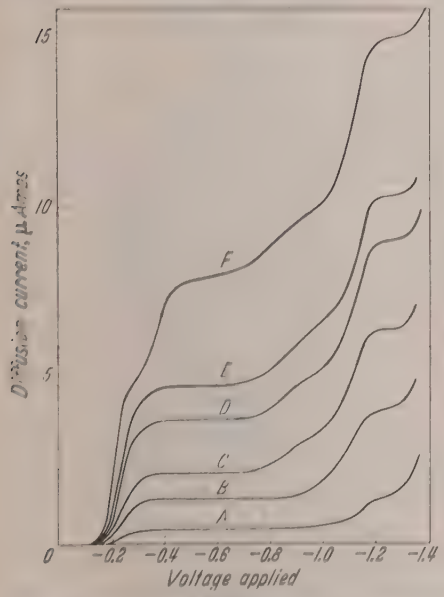

Fig. 5

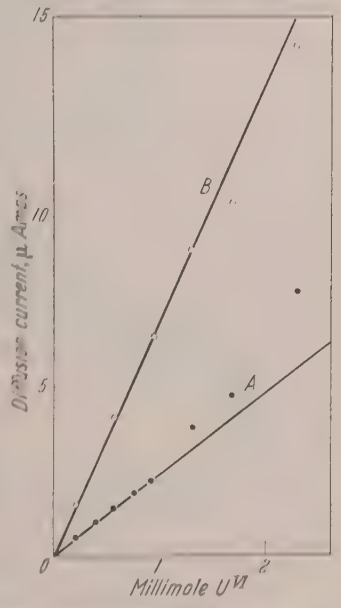

Fig. 6

Fig. 5. Polarograms of U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4 + 0.1 M Na_2SO_4. *A* 0.2; *B* 0.57; *C* 0.97; *D* 1.3; *E* 1.69; *F* 2.3 mM U^{VI}

Fig. 6. i_d — c Relation for U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4 + 0.1 M Na_2SO_4. *A* first wave; *B* total height

uranium concentration. The height of the first wave increases by increasing $[U^{VI}]$. The two waves become equal in height when the $[U^{VI}]$ is equal to one mM. The diffusion current of the first wave is proportional to $[U^{VI}]$ up to this limit of concentration. Above 1 mM, it is the total diffusion current of the two waves and not the current of the separate waves which is proportional to $[U^{VI}]$ (cf. Fig. 6). The two waves are occasionally characterised by maxima; the first wave possesses a rounded maximum which is only apparent at higher $[U^{VI}]$ and can be suppressed by gelatin. Fig. 7 shows the effect of adding various amounts of 2 M sodium sulphate solution to a solution of 0.25 mM U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4. Increasing $[SO_4^{2-}]$ shifts of the second wave to more negative potentials

which is identical to increasing $[H_2SO_4]$. Similarly $E_{1/2}$ of the first wave shifts slightly to more negative potentials. The diffusion current of the resulting two waves decreases with rise of the sulphate concentration.

Analysis of the Uranium Wave

By plotting log $i/i_d - i$ against E in case of 0.01 M H_2SO_4 one obtains for the first wave a linear relation, the slope of which amounts to 0.06 volt. This indicates that in this medium reduction along the first wave passes

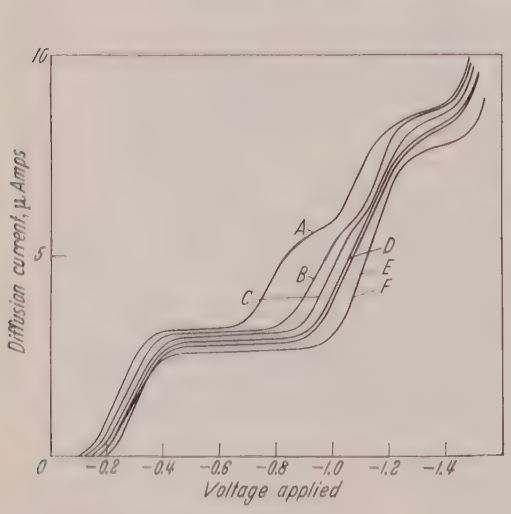

Fig. 7

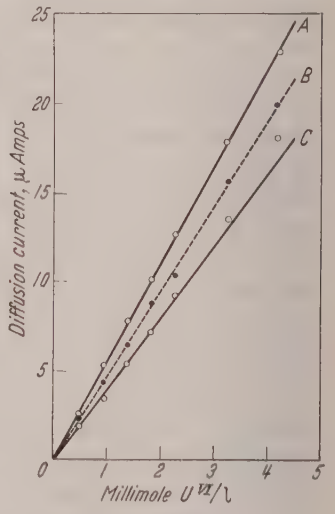

Fig. 8

Fig. 7. Polarograms of 0.75 mM U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4 + Na_2SO_4. *A* 0; *B* 0.04; *C* 0.1; *D* 0.14 *E* 0.2; *F* 0.24 M Na_2SO_4

Fig. 8. Relation between i_d and $[U^{VI}]$. *A* in 1 M; *B* in 4 M; *C* in 6 M H_2SO_4

to U^{V} and that the wave is reversible. Analysis of the wave obtained in 1 M H_2SO_4 on the other hand yielded a broken curve with two slopes amounting to 0.045 and 0.100. In 4 M H_2SO_4 a similar behaviour is observed, the slopes amounting to 0.064 and 0.12, indicating irreversibility of the electrode reactions.

Application of the Polarograms for Analytical Purposes. By plotting the diffusion current in 1, 4 and 6 M H_2SO_4 vs. $[U^{VI}]$, the curves shown in Fig. 8 were obtained. From these curves it is apparent that 1 and 4 M H_2SO_4 are suitable media for determination of uranium^{VI} within the concentration range 0.5 to 4 mM.

Discussion

Behaviour in Sulphate Solutions

In very dilute sulphuric acid solutions (0.01 M), the polarogram is composed of three waves of almost equal heights each corresponding to

the uptake of a single electron. By increasing the acidity slowly up to 0.055 M H_2SO_4 the second wave shifts to more negative potentials, approaching the third reduction wave. This fact contradicts the observations of HARRIS[1], KOLTHOFF and HARRIS[5] and HEAL[2]. The shift of the second wave to more negative values is brought about by the complexing action of the sulphate ion on quinquivalent uranium. This is confirmed by the fact that the same behaviour is observed on increasing the sulphate ion concentration instead of sulphuric acid. The complexing action of the sulphate ion is also accompanied by change in the diffusion coefficient of the uranyl ion. By increasing the acidity of the solution above 0.05 M e.g. 0.2 M H_2SO_4, the height of the first wave increases on the expense of the second wave and it is, therefore, concluded that the first wave corresponds to the reduction of hexavalent uranium into a mixture of U^{V} and U^{IV}. Increasing acidity of the medium above 0.20 M, shifts the second wave to less negative potentials and accordingly the effect of acidity on the redox potential of the systems involved must under these conditions predominate the complexing action of the sulphate. If this is true then it is expected that at high acidities and in the absence of sulphate ions, that the reduction products at the first wave should be quadrivalent uranium. KOLTHOFF and HARRIS[5] observed that in hydrochloric acid solutions of concentrations higher than 0.2 M, reduction of U^{VI} passes to the quadrivalent state. A similar behaviour is obtained in phosphoric acid solutions (to be published later[4]).

In sulphuric acid solutions, there exists a competition between the effect brought about by the hydrogen ions and the sulphate ions with the result that the reduction product of the first step will be a mixture of quinquivalent and quadrivalent uranium. In 1 M H_2SO_4 or higher, owing to the early evolution of hydrogen the polarograms showed only one wave. The height of this wave decreases with rise of the acidity which may be attributed to the increased viscosity of the medium and the formation of a complex with a lower diffusion coefficient. If the increase of the diffusion current is solely due to the viscosity of the medium then the following relation should be fulfilled:

$$\left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right)^{1/2} = \frac{i_{d1}}{i_{d2}} \text{ since } i_d\, \eta^{1/2} = \text{constant}$$

Taking η for 1, 4 and 6 M H_2SO_4 as equal to 1.185, 1.87 and 2.02, the $\eta^{1/2}$ ratios amount to 1.26 and 1.034 compared to 1.16 and 1.12 for the i_d ratios. These results indicate that the complexing action of the sulphate ion is also of signifact importance. This is confirmed by the fact that the half wave potential changes to less negative values on increasing the uranium concentration.

The addition of sulphosalicylic acid to dilute sulphuric acid solutions brings about the same phenomenon as the increasing of the sulphate ion concentration i.e. shifting of the second wave to more negative values. In this case the shift of the second wave is brought about by the complexing action of sulphosalicylic acid on quinquevalent uranium. Thus, in the presence of a sufficient concentration of sulphate and sulphosalicylate the polarograms consist only of two waves, the height of the second wave being double that of the first especially in solutions of lower concentrations of uranium.

Summary

The polarography of hexavalent uranium in sulphuric acid solutions of different concentrations and solutions containing sodium sulphate is studied. In 0.01 M H_2SO_4 three waves are obtained corresponding to the successive reduction of U^{VI} to U^{V}, U^{V} to U^{IV} and U^{IV} to U^{III}. The second and third waves intermingle by increasing the H_2SO_4 concentration up to 0.055 M or by adding Na_2SO_4 or sulphosalicylic acid. In 0.25 M H_2SO_4 or in the presence of EDTA the second wave shifts to less negative potentials and intermingles with the first wave, forming a single wave along which reduction of U^{VI} gives a mixture of U^{V} and U^{IV}. The diffusion current of this wave increases up to 1 M H_2SO_4 and then decreases above this acidity. The diffusion current measured at -0.6 V is proportional to the U^{VI} concentration in the presence of 0.25 –0.6 M H_2SO_4. This is not the case in the presence of EDTA. The proportionality is better at lower than at higher acidity.

Acknowledgement. The authors wish to express their thanks and gratitude to Professor Dr. A. Riad Tourky for his valuable help. L. A. Shalaby is indebted to the National Research Centre for a grant.

References

[1] Harris, W. E.: Ph. D. Thesis, Univ. of Minnesota (1945). — [2] Heal, H. G.: Trans. Faraday Soc. **1**, 455 (1949). — [3] Issa, I. M., and R. M. Issa: Z. analyt. Chem. **174**, 4 (1960). — Issa, I. M., S. E. Khalafalla and R. M. Issa: Recueil. Trav. chim. Pays-Bas **76**, 1031 (1956). — [4] Issa, I. M., R. M. Issa and L. A. Shalaby: to be published. — [5] Kolthoff, I. M., and W. E. Harris: J. Amer. chem. Soc. **67**, 1484 (1945). — [6] Prevsse, A., and R. Eynin: Int. C.P. U.A.E., Vol. 8, p. 8 (1955).

Dr. I. M. Issa, Chemistry Department, Faculty of Science, Assiut University, Assiut, Egypt, U.A.R.

National Research Centre, Cairo, and Assiut University, Assiut, Egypt, U.A.R.

Polarographic Analysis. III*

Polarographic Behaviour of Uranium in Phosphoric Acid Solutions

By

I. M. Issa, R. M. Issa and Laila A. Shalaby

With 7 Figures in the Text

(Received April 6, 1960)

The polarography of hexavalent uranium in phosphoric acid as supporting electrolyte was studied by Harris and Kolthoff[1,2] and by Meites and Meites[5]. In 7.5 M H_3PO_4 solution, two waves were observed with half wave potentials amounting to -0.12 V and -0.58 V vs. S.C.E. No further information was given about the nature of these waves. The present investigation deals with the polarographic behaviour of hexavalent uranium in phosphoric acid solutions of different concentrations. It is aimed to find out whether phosphoric acid can be considered as a suitable medium for the determination of uranium.

Experimental

a) *0.25 M Hexavalent uranium solution* was prepared and standardised as given in the previous investigation[3].

b) *Phosphoric acid solutions* of concentrations varying from 0.01 to 10 M were prepared from the AnalaR product by appropriate dilution. Their concentrations were determined by titration with a carbonate free NaOH solution using methyl orange as indicator.

The apparatus and experimental technique are the same as previously described[4]. The capillary characteristics as evaluated in oxygen free 0.1 M KCl solutions at open circuit were $m = 1.896$ mg. sec and $t = 3.75$ sec.

Results

In phosphoric acid solution as a supporting electrolyte containing gelatin a single wave is obtained corresponding to the reduction of U^{VI} to U^{IV}. In absence of gelatin the wave is often characterised by maxima that can be suppressed by this surface active substance especially when the concentration of H_3PO_4 is ≥ 1 M. The half wave potential shifts to less negative values by increasing the phosphoric concentration, so that in 10 M H_3PO_4 solution, reduction starts at zero applied E.M.F.

Behaviour in Solutions of Lower Acidities

Fig. 1 shows that in 0.1 M H_3PO_4, the diffusion current is well developed in solutions of U^{IV} of concentrations less than 0.5 mM. Above this concentration the diffusion current after reaching its limiting values

* Part II: See Z. analyt. Chem. **176**, 250 (1960).

decreases to a minimum before hydrogen evolution. The potential at which the current begins to decrease becomes less negative as the uranium concentration increases. Furthermore, the decrease in the limiting current in presence of gelatin occurs at a higher uranium concentration than in its absence. The diffusion current measured at -0.6 V is proportional to the uranium concentration from 0.5 mM up to 3 mM in the absence and 4 mM in the presence of gelatin, as can be seen from curve A, Fig. 4 (p. 260). As can be visualised from Fig. 1, $E_{1/2}$ shifts to more negative values by increasing the concentration of uranium.

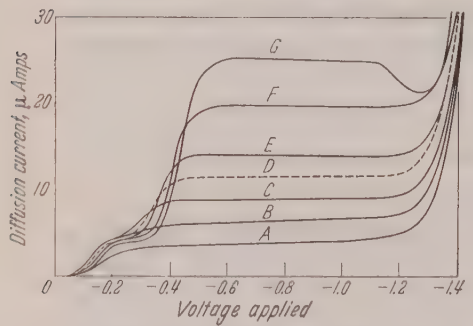

Fig. 1. Polarograms of U^{VI} in 0.1 M H_3PO_4 solution. *A* 0.44; *B* 0.94; *C* 1.4; *D* 1.85; *E* 2.4; *F* 3.25; *G* 4.17 mM U^{VI}

In 0.01 M sulfuric acid the same behaviour is observed although the minimum is less pronounced than in 0.1 M phosphoric acid (see Fig. 3a). In this medium a second wave appears before the current starts to decrease which is smaller than the first wave. This second wave becomes less apparent as the concentration of uranium is increased to 2 mM or when gelatin is added.

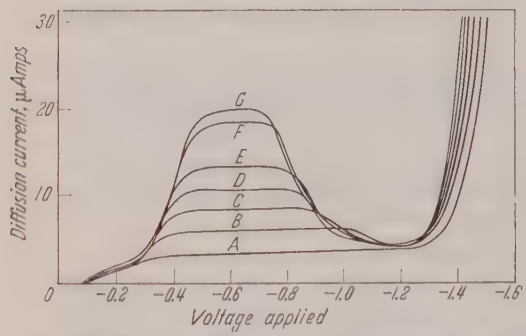

Fig. 2. Polarograms of U^{VI} in 0.6 M H_3PO_4 solution. *A* 0.44; *B* 0.94; *C* 1.4; *D* 1.85; *E* 2.4; *F* 3.25; *G* 4.17 mM U^{VI}

Behaviour in Solutions of 0.6 and 2 M H_3PO_4

In 0.6 M H_3PO_4 solution as a supporting electrolyte, no apparent change in $E_{1/2}$ with increasing uranium(VI) concentration was observed up to 1 mM (cf. Fig. 2). Above 1 mM two waves were observed with $E_{1/2}$ amounting to -0.12 V and -0.35 V vs. S.C.E. in the case of a 2 mM solution. On increasing the concentration of uranium further, $E_{1/2}$ of the first wave shifts to less negative values and becomes thus more developed whereas $E_{1/2}$ of the second wave shifts to more negative values. It is also apparent that whereas the diffusion current of the second wave measured at -0.8 V increases by increasing (U^{VI}), the diffusion current of the first wave measured at -0.2 V does not increase as the concentration

of U^{VI} is increased above 1 mM. The splitting of the uranium wave in 0.6 M H_3PO_4 is also observed in 1 M H_3PO_4 solution, but the appearance of the second wave takes place at a higher uranium concentration than in 0.6 M H_3PO_4 viz. at 3.3 mM U^{VI}. The decrease of the diffusion current observed at lower H_3PO_4 concentrations is also observed at this acidity but is not as pronounced and occurs only at uranium concentrations

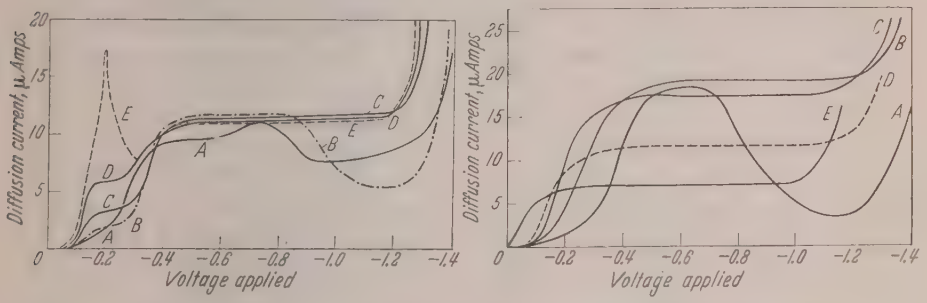

Fig. 3a. Polarograms of mM of U^{VI} in H_3PO_4 solution of different concentrations in absence of gelatin. *A* 0.01; *B* 0.1; *C* 0.5; *D* 1.0; *E* 2 M H_3PO_4

Fig. 3b. Polarograms of 2 mM U^{VI} in H_3PO_4 solution of different concentrations in presence of gelatin. *A* 0.1; *B* 0.5; *C* 1; *D* 2; *E* 10 M H_3PO_4

above 3 mM. As in 0.6 M H_3PO_4 solution, the diffusion current measured at -0.6 V is proportional to (U^{VI}) up to 4 mM especially when gelatin is present (cf. curve D, Fig. 4).

Behaviour at Higher Acidities

In 2 and 5 M H_3PO_4 solution a single wave is observed which as in the 1 M acid is characterised by a maximum that can be suppressed by gelatin (cf. Fig. 3). The concentration of uranium at which the maximum appears depends upon the acidity, being 1.4 mM in 2 M H_3PO_4 and 3 mM in 5 M H_3PO_4 solution. In 2 and 5 M H_3PO_4 solution $E_{1/2}$ is not affected by $[U^{VI}]$ and amounts to -0.15 V in 2 M H_3PO_4 and -0.11 V in the 5 M acid. In 10 M H_3PO_4 solution, the first kind maximum is not apparent and the wave starts at zero applied E.M.F. The diffusion current in 2, 5 and 10 M H_3PO_4 solution is proportional to $[U^{VI}]$ (see curves F, H, J, Fig. 4). In all solutions the diffusion current is suppressed by the presence of gelatin.

Application of the Polarograms for the Analysis of Uranium

As can seen from the diagrams in Fig. 4, phosphoric acid can be considered as a suitable medium for the polarographic determination of uranium within the concentration range 0.5 to 4 mM U^{VI}. Because uranium in phosphate ores is present in very minute quantities, and

because the element is always present in the phosphoric acid leach, the trial was made to find out whether this acid is also a suitable medium for micro determination of U^{VI}. Polarograms were constructed for solutions containing 4 up to 25 μg of uranium per 10 ml of solution in 0.1 M

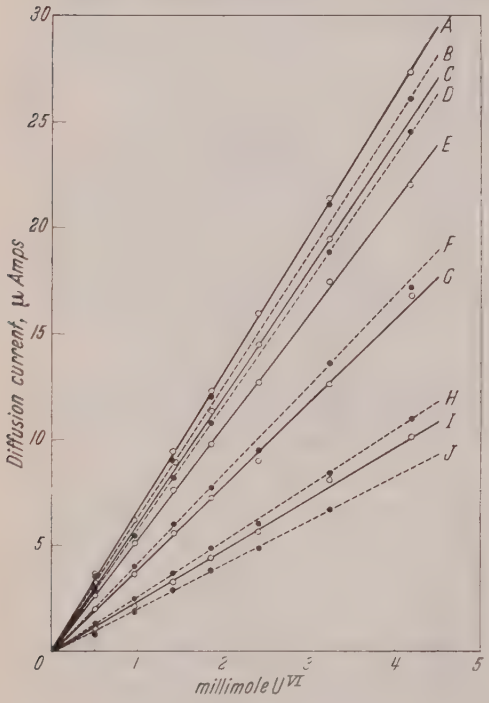

Fig. 4

Table 1

Concn. of U	i_d	$i_{d/c}$
4.7	0.0840	1.80
9.15	0.184	2.0
13.4	0.268	2.0
17.6	0.357	2.03
21.6	0.425	1.97
25.5	0.483	1.90

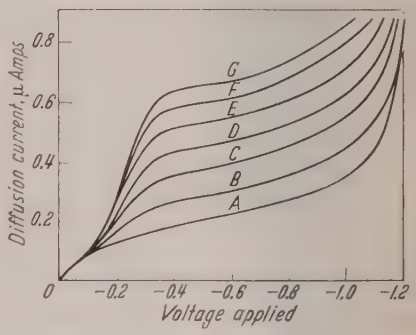

Fig. 5

Fig. 4. Relation between i_d and (U^{VI}). *A* 0.6; *B* 1; *C* 0.1; *F* 2; *H* 5; *J* 10 M H_3PO_4 in absence of gelatin. *D* 1; *E* 0.1; *G* 2; *I* 5 M H_3PO_4 in presence of gelatin

Fig. 5. Polarograms of microgram quantities of U^{VI} in 0.1 M H_3PO_4 solution. *A* 4.7; *B* 9.15; *C* 13.4; *D* 17.6; *E* 21.6; *F* 25.5 μg U^{VI}

H_3PO_4 solution (cf. Fig. 5). The diffusion current measured at -0.6 V is proportional to the concentration of uranium as can be seen from the constancy of the values of id/c given in Table 1.

Discussion

The polarogram of uranium in highly concentrated phosphoric acid solution consists of a single wave which is characterised by maxima especially in the case of high concentrations of uranium. These maxima are suppressed by the addition of gelatin. That there is a second kind maximum is apparent from the fact that the current decreases by the

addition of gelatin. Second kind maximum at the D.M.E. appears at high ionic strength, which condition is apparently fulfilled in presence of high acid concentrations. The single wave obtained under most of the above conditions represents reductions of hexavalent uranium to the quadrivalent state. This can be proved from the following facts:

a) In 0.01 M H_2SO_4 solution as can be seen from curve A, Fig. 6 uranium(VI) yields three waves of equal height corresponding to the successive reduction processes: $U^{VI} \ldots U^{V}$, $U^{V} \ldots U^{IV}$ and $U^{IV} \ldots U^{III}$.

Addition of phosphoric acid shifts the second wave to less negative potentials so that the first and second waves join together forming a single wave representing the reduction of $U^{VI} \ldots U^{IV}$.

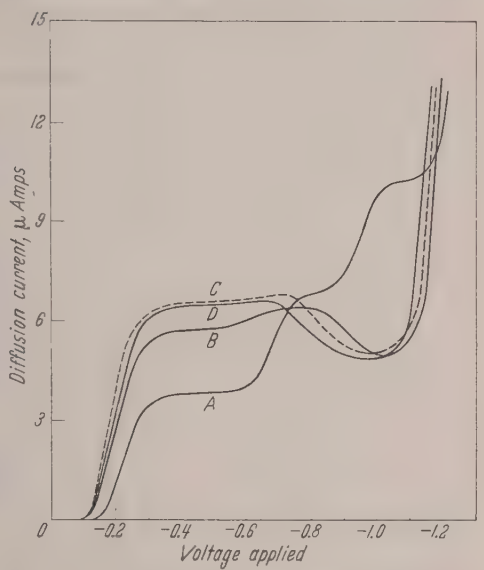

Fig. 6. Effect of H_3PO_4 on polarograms of U^{VI} in 0.01 M H_2SO_4 solution. *A* 0.01 M H_2SO_4; *B* 0.01 M H_2SO_4 + 0.012 M H_3PO_4; $H_3PO_4 : U^{VI} = 12 : 1$. *C* 0.01 M H_2SO_4 + 0.03 M H_3PO_4; $H_3PO_4 : U^{VI} = 30 : 1$. *D* 0.01 M H_2SO_4 + 0.06 M H_3PO_4; $H_3PO_4 : U^{VI} = 60 : 1$

b) In 1.1 M HCl solution, U^{VI} yields two waves of equal height so that the first wave correspondes to the production of a mixture of U^{VI}

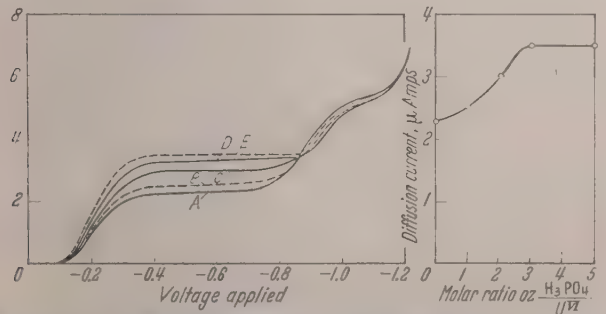

Fig. 7. Effect of H_3PO_4 on polarograms of U^{VI} in 1.1 M HCl solution. *A* 1.1 M HCl; *B* 1.1 M HCl + 1 mol H_3PO_4/mol U^{VI}; *C* 1.1 M HCl + 2 mols H_3PO_4/mol U^{VI}; *D* 1.1 M HCl + 3—5 mols H_3PO_4/mol U^{VI}; *E* 1.1 M HCl + 10 mols H_3PO_4/mol U^{VI}

and U^{IV} (cf. curve A, Fig. 7). The height of the first wave increases by the addition of H_3PO_4 and assumes a constant value, when the ratio of H_3PO_4 to U^{VI} is 3:1. Under the latter conditions the height of the first wave is approximately double the height of the second (the ratio is 1.7:1, cf. Fig. 7). This ratio indicates that in the phosphate complex three phosphate radicals are coordinated with the uranyl ion. It is probable that the phosphate complex possesses the composition $[UO_2(H_2PO_4)_3]^{1-}$ and not $[UO_2(HPO_4)_3]^{1-}$ or $[UO_2(PO_4)_3]^{7-}$ owing to the high acidity of the solution and the slight dissociation of H_3PO_4 in the presence of HCl.

The higher concentration of H_3PO_4 necessary to form the phosphate complex in H_2SO_4 than HCl solution is due to the competition between the phosphate and the sulphate ions to form complexes with the uranyl ion. The formation of the sulphate complex tends to shift the second wave in 0.01 M H_2SO_4 solution to more negative potentials, whereas the phosphate complex shifts it to less negative values.

It is not possible to calculate the number of electrons involved in the reduction process, owing to the nonavailability of the valve of D°, for the phosphate complex. However, the diffusion current measured at -0.6 or -0.8 V in 0.5 or 1 M H_3PO_4 solution as shown in Table 2 is approximately double the value of the diffusion current of the first wave observed in the case of 0.01 M H_2SO_4 (~ 3.4 MA) which as was shown above represents a single electron reduction step.

The minimum observed in 0.01 M H_3PO_4 solution is due to the inhibition of the electrode reaction probably by the formation of some insoluble film. This is corroborated by the fact that the minimum does not appear at concentrations of U^{VI} lower than 1 mM in 0.1 M H_3PO_4 solution and that its depth increases by increasing U^{VI} concentration. Furthermore, this minimum is not apparent at higher acidities e.g. 0.6 M H_3PO_4 unless the $[U^{VI}]$ is as high as 2.4 mM or more and even then it is not as pronounced as observed at lower acidities. It is notworthy to remark that the potential at which the minimum appears shifts to less negative values on increasing the concentration of uranium, and hence on the amount of precipitate formed. In presence 0.005% gelatine, the minimum appears when the $[U^{VI}]$ is 1.4 mM instead of 0.94 mM in its absence. The role played by gelatin is not very clear.

It is also difficult to explain the appearance of the second wave in 0.6 M and 1 M H_3PO_4 solutions, with concentrations of U^{VI} amounting to 1.4 and 3.2 mM respectively. However, the total hight of the two waves represents the reduction of U^{VI} to U^{IV}. The reduction processes occurring along both waves are diffusion controlled, as was observed from the linear relation between i_d and square root of the mercury

height. Analysis of the first wave under a variety of conditions gave slopes varying from 0.026 to 0.06.

Analysis of the second wave in 0.6 M H_3PO_4 solution yielded a slope of 0.12 V. These results indicate that both waves are irreversible and hence it is not possible to determine from these results the number of electrons involved in each reduction step (This point will be investigated later).

Fig. 3 shows that the diffusion current of the $U^{VI} \ldots U^{IV}$ wave increases at first by increasing the acidity of the solution up to 0.5 M H_3PO_4 and then decreases on further increasing the acidity. The decrease of the diffusion current above 0.5 M H_3PO_4 is due to the increased viscosity of the medium. If the viscosity of the medium was the only factor affecting the diffusion current then the η_2/η_1 ratio should be equal to $(i_{d_1}/i_{d_2})^2$ which is approximately the case only between 0.5 and 1 N H_3PO_4 as may be seen from Table 2.

Table 2

Acid concentration	i_d	η	$(i_{d_1}/i_{d_2})^2$	η_2/η_1
0.5 M H_3PO_4	6.8	1.14	} 1.17	} 1.13
1 M H_3PO_4	6.3	1.29		
2 M H_3PO_4	4.25	1.65	} 2.19	} 1.28

Calculation of the diffusion coefficient in 0.5 M H_3PO_4 solution gives a value of $6.25 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec in the absence and $5.95 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec in the presence of 0.005% gelatin.

Summary

Reduction of U^{VI} in H_3PO_4 solution passes to U^{IV}, the behaviour of the polarogram depends upon the acidity of the medium. In 0.1 M H_3PO_4 solution, a single wave is obtained which is characterised by a minimum due to the formation of an insoluble U^{III} phosphate. In 0.6 M H_3PO_4 and 1 M H_3PO_4 solutions two waves appear. The two waves join together to form a single wave representing the reduction of U^{VI} to the U^{IV}, by increasing the acidity of the medium or by the addition of gelatin. The diffusion coefficient of the phosphate complex varies with the concentration of H_3PO_4. It possesses a maximum value of $6.25 \cdot 10^{-6}$ cm²/sec in 0.5 M H_3PO_4 solution in absence of gelatin and of 5.59×10^{-6} cm²/sec in presence of 0.005% gelatin.

Acknowledgement. The Authors wish to express their thanks and gratitude to Professor Dr. A. Riad Tourky for his valuable help. L. A. Shalaby is indebted to the National Research Centre for a Grant.

References

[1] Harris, W. E.: Ph. D. Thesis, Univ. of Minnesota (1945). — [2] Harris, W. E., and I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **67**, 1484 (1945). — [3] Issa, I. M., R. M. Issa and L. A. Shalaby: Z. analyt. Chem. **176**, 250 (1960). — [4] Issa, I. M., S. E.

Khalafalla and R. M. Issa: Recueil Trav. chim. Pays-Bas **75**, 1031 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **156**, 305 (1957). — [5] Meites, L., and T. Meites: Unpublished Work; see Meites, L.: Polarographic Techniques, Intersci. Publ. Inc., New York 1955, p. 290.

Dr. I. M. Issa, Chemistry Department, Faculty of Science, Assiut University, Assiut, Egypt, U.A.R.

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India)

Conductometric Estimation of Thorium in Dilute Thorium Chloride

By

P. G. Menon* and **D. Singh**

With 4 Figures in the Text

(Received April 20, 1960)

Lithium oxalate was first used in the conductometric titration of Ca and Sr salts by Mojoiu[7]. Kolthoff[5] has since shown that it can be applied to Ag, Pb, Cu, Ni, Co and Ba salts. Even at high dilutions conductometric titrations of calcium chloride against oxalic acid[10] and ammonium oxalate[3] yield satisfactory results. In view of these successes of the conductometric method of estimation of elements as oxalate it is of interest to extend it for the estimation of thorium and cerium. In addition to being a more rapid method, this also avoids the difficulties inherent in the usual volumetric or gravimetric procedures[6,8]. The results of the thorium estimation studies are given in this paper; the cerium results have earlier been published elsewhere[9]. Titrations of thorium chloride against silver nitrate, and of a mixture of thorium chloride and cerous chloride against oxalic acid and ammonium oxalate have also been tried.

Experimental and Results

Conductometric titrations of 0.001, 0.0005, and 0.00033 M thorium chloride (Merck's guaranteed extra pure) against standard oxalic acid and ammonium oxalate (Analar samples) and silver nitrate (Merck's) solutions have been carried out at $30 \pm 0.05°$ C in a pyrex conductivity cell with platinum electrodes. The electrodes, each of 1 cm² area, are fixed vertically and parallel to each other, the inter-electrode distance being 1.2 cm. The bridge employed for the determination of electrolytic resistances is Pye's modified Post Office Box of dial resistance type. A small Pye's induction coil is used as an A. C. generator. A pair of head-phones is used to determine the null point, corresponding to minimum sound heard in the head-phones.

---

* Present address: van der Waals Laboratorium, Gemeente Universiteit, Amsterdam (Netherlands).

Air-free conductivity water is used for preparing the various solutions. Thorium chloride solution is standardised gravimetrically[11] by precipitating thorium as oxalate and igniting it to constant weight (ThO_2). The reverse procedure of adding the thorium chloride solution to oxalic acid, recommended by GOOCH and KOBAYASHI[4], has also been tried. The results from the two procedures agree very closely.

The electrolytic resistance measurements are taken 5 minutes after each addition of the titrant. About 40 readings are taken for each titration to avoid any ambiguity on plotting the results. (Only a limited number of points are actually shown in the figures to prevent the masking of the bends in the curves by overlapping points). A dilution correction has to be applied to the observed conductivity values:

$$\text{Corrected conductivity} = \frac{V+v}{V} \cdot \text{(observed conductivity)}$$

where V is the initial volume of the solution taken in the cell ($V = 100$ ml in all cases), and v is the volume of titrant added. These corrected conductivity values are plotted against the volume in ml of the titrant added (Fig. 1—4).

The results of the titrations are summarised in Fig. 1—4 and Tables 1 and 2. Titration of thorium chloride using oxalic acid as the titrant is more promising from the view-point of estimation of thorium (Fig. 1). But the results obtained are not so good as those for cerium estimation[9], the minimum error observed being $\pm 0.5\%$. The percentage error increase with increasing dilution of the thorium chloride solution. Concentrations

Table 1. *Summary of the Results for Thorium Estimation*
(a = Titrant added in ml; b = Ratio Th^{4+} : titrant)

No.	Titrant	Molar concn. of		First break		Second break		Third break		Error in estimation
		Titrant	$ThCl_4$	a	b	a	b	a	b	%
1	Oxalic acid	0.01	0.001	20.1	1:2.01					+0.5
2	Oxalic acid	0.01	0.0005	10.13	1:2.025					+1.25
3	Oxalic acid	0.01	0.00033	6.8	1:2.04					+1.95
4	Reverse titration	0.002	0.05915	break not sharp and distinct						
5	Am. oxalate	0.0859	0.001	0.95	1:0.815	1.7	3:4.38	2.1	1:1.81	not suitable for
6	Am. oxalate	0.008591	0.001	11.0	1:0.95	15.5	3:4.02	21.25	1:1.83	estimation purposes
7	Am. oxalate	0.008591	0.0005	5.6	1:0.966	7.5	3:3.39	11.1	1:1.98	
8	Am. oxalate	0.008591	0.00033	4.1	1:1.06	4.9	3:3.78	7.1	1:1.83	
9	Silver nitrate	0.0995	0.001	3.85	1:3.85					−3.76
10	Silver nitrate	0.02	0.001	19.5	1:3.9					−2.5

Table 2. *Estimation of Total Thorium and Cerium in a Mixture of the two Chlorides*
a = Titrant required for complete precipitation of Th and Ce as oxalates (in ml).
b = Titrant actually added at the most pronounced break (in ml)

Curve No. in Fig. 4	Titrant (0.01 M soln.)	Concn. of the mixture	a	b	Remarks
I	Oxalic acid	0.0005 M $ThCl_4$ + 0.0005 M $CeCl_3$	17.50	17.75	suitable for
II	Am. oxalate	0.0005 M $ThCl_4$ + 0.0005 M $CeCl_3$	17.50	16.5	rough estimation of Th and Ce in a mixture
III	Oxalic acid	0.00025 M $ThCl_4$ + 0.00025 M $CeCl_3$	8.75	break not indicated	
IV	Am. oxalate	0.00025 M $ThCl_4$ + 0.00025 M $CeCl_3$	8.75	8.6	

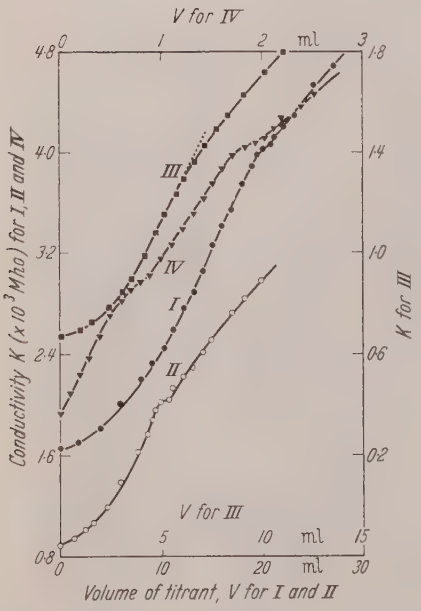

Fig. 1

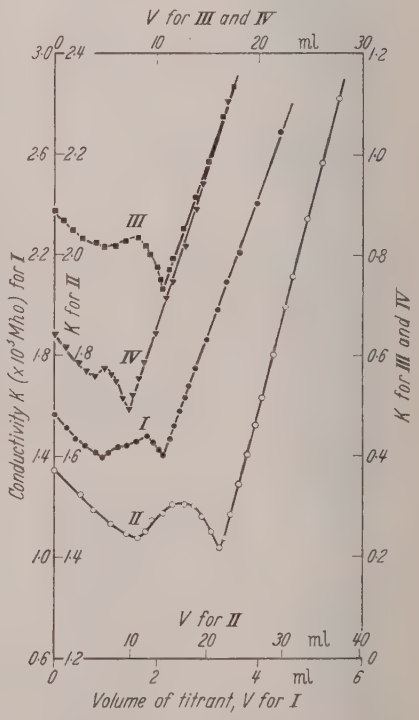

Fig. 2

Fig. 1. Conductometric titration of thorium chloride against oxalic acid. Curve *IV* is for the reverse titration (oxalic acid in the conductivity cell). *I* 0.001 M $ThCl_4$ + 0.01 M $H_2C_2O_4$; *II* 0.0005 M $ThCl_4$ + 0.01 M $H_2C_2O_4$; *III* 0.00033 M $ThCl_4$ + 0.01 M $H_2C_2O_4$; *IV* 0.05915 M $ThCl_4$ + 0.002 M $H_2C_2O_4$

Fig. 2. Conductometric titration of thorium chloride against ammonium oxalate. *I* 0.001 M $ThCl_4$ + 0.08591 M $(NH_2)_2C_2O_4$; *II* 0.001 M $ThCl_4$ + 0.008591 M $(NH_4)_2C_2O_4$; *III* 0.0005 M $ThCl_4$ + 0.008591 M $(NH_4)_2C_2O_4$; *IV* 0.00033 M $ThCl_4$ + 0.008591 M $(NH_4)_2C_2O_4$

of the chloride higher than 0.001 M could not be tried with the type of conductivity cell used in this work.

Ammonium oxalate cannot be used as a titrant for thorium estimation since no break occurs exactly at the point corresponding to complete conversion of thorium chloride into the oxalate. The mean values of the ratio $Th^{4+}:C_2O_4^{2-}$ at the first minimum, then the maximum and, finally, the second minimum observed in the conductivity curves (Fig. 2) are as 1:0.948, 3:4.02 and 1:1.831 respectively. These three breaks may probably be indicating the three-stage ionisation of thorium chloride as follows:

$$ThCl_4 \rightleftharpoons ThCl_2^{2+} + 2\,Cl^- \quad (1)$$
$$ThCl_2^{2+} \rightleftharpoons ThCl^{3+} + Cl^- \quad (2)$$
$$ThCl^{3+} \rightleftharpoons Th^{4+} + Cl^- \quad (3)$$

The first stage of the reaction taking place on adding ammonium oxalate may be:

$$ThCl_4 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow ThCl_2C_2O_4 + 2\,NH_4Cl \quad (4)$$

These ionisation steps are in agreement with the results of Dodgen and Rollefson[2], who have determined the equilibrium constants for the formation of ThF_3^+, ThF_2^{2+} and ThF^{3+} from Th^{4+} and HF, and of Zebroski, Alter and Heumann[12], who have confirmed the existence of ions of the type of $ThSO_4^{2+}$ and $Th(HSO_4)(SO_4)^+$.

The composition of the complex formed when thorium oxalate dissolves in ammonium oxalate cannot be determined by the conductometric method since no additional break in the conductivity curve is seen up to the addition of 16 molar proportions of ammonium oxalate. This is not surprising because thorium oxalate readily dissolves only in *hot* solutions of ammonium oxalate and, moreover, if at all any complex oxalate is formed at ordinary temperatures, it may not be stable at such high dilutions as are actually employed here. The composition of the complex oxalate has been reported[8] to be $Th(C_2O_4)_2 \cdot 2\,(NH_4)_2\,C_2O_4$. The existence of the complex $Th(C_2O_4)_4^{4-}$ ions has been confirmed by Bose and Chowdhury[1].

Conductometric titration curves of thorium chloride against silver nitrate (Fig. 3) exhibit a sharp break indicating the equivalence point, but the error is 2.5% or more. The effect of dilution correction is also indicated in the figure. Although the equivalence point is not much affected by such a correction, the change in the behaviour of the system can be adequately explained only if the effect of volume change is eliminated.

For titrations of mixtures of thorium chloride and cerous chloride $CeCl_3$) only the break corresponding to complete precipitation of both

thorium and cerium is indicated (Fig. 4). The minimum error in these titrations comes to 1.43%. Since only a single break is seen distinctly, apparently both thorium and cerium oxalates are getting precipitated simultaneously.

Titrations with oxalic acid as titrant do not indicate the step-wise ionisation of thorium chloride and cerous chloride[9]. This may be due to the dominating influence of the liberated hydrochloric acid on the total electrical conductivity of the system. For estimation purposes oxalic

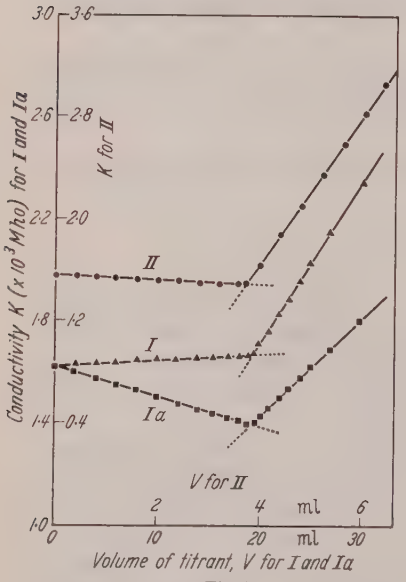

Fig. 3

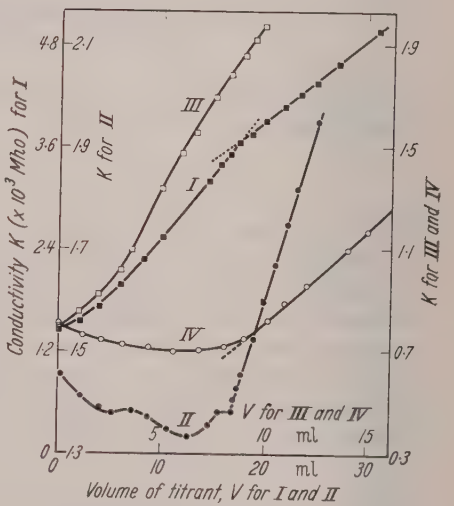

Fig. 4

Fig. 3. Conductometric titration of thorium chloride against silver nitrate. *I* 0.001 M $ThCl_4$ + 0.02 M $AgNO_3$; *Ia* without correction for dilution; *II* 0.001 M $ThCl_4$ + 0.0995 M $AgNO_3$

Fig. 4. Conductometric titration of thorium chloride-cerium chloride mixtures. For concentrations of solutions see Table 2

acid is found to be a better titrant for thorium and ammonium oxalate for cerium. This striking contrast may be due to the greater tendency of thorium to form complex oxalates with ammonium oxalate.

Summary

Conductometric titrations of thorium chloride against oxalic acid, ammonium oxalate and silver nitrate have been carried out at high dilutions (0.001, 0.0005 and 0.00033 M) of the chloride. Oxalic acid is found to be a suitable titrant for rapid estimation of thorium, the minimum error being +0.5%. The other titrants do not give good results. The titrations with ammonium oxalate indicate the step-wise ionisation of

$ThCl_4$ into $ThCl_2^{2+}$, $ThCl^{3+}$ and Th^{4+}. For mixtures of thorium chloride and cerous chloride, only the equivalence point corresponding to complete precipitation of both thorium and cerium is indicated.

The authors express their sincere thanks to Prof. S. S. Joshi for his keen interest in this work and to Dr. G. S. Deshmukh for his advice and help in so many ways during the progress of these studies.

References

[1] Bose, M., and D. M. Chowdhury: Proc. Indian Sci. Congr. **3**, 281 (1953); J. Indian chem. Soc. **31**, 111 (1954); **32** 673 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **152**, 286 (1956). — [2] Dodgen, H. W., and G. K. Rollefson: J. Amer. chem. Soc. **71**, 2600 (1949). — [3] Freak, G. A.: J. chem. Soc. (London) **115**, 60 (1919). — [4] Gooch, F. A., and M. Kobayashi: Amer J. Sci. **45**, 227 (1918); cf. Z. analyt. Chem. **63**, 56 (1923). — [5] Kolthoff, I. M.: Z. analyt. Chem. **62**, 161 (1923). — [6] Moeller, T., G. K. Schweitzer and D. D. Starr: Chem. Reviews **42**, 63 (1948). — [7] Mojoiu: quoted by Britton, H. T. S.: Conductometric Analysis, 1934, p. 111. — [8] Rodden, C. J., and J. C. Warf: Thorium, in Rodden: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, McGraw Hill, N. Y., 1950. — [9] Singh, D., and P. G. Menon: Current Sci. **22**, 73 (1953); Menon, P. G.: M. Sc. Thesis, Banaras (India), 1953. — [10] Suchtelen, F. H. H., and A. Itano: J. Amer. chem. Soc. **36**, 1800 (1914). — [11] Vogel, A. I.: Quantitative Inorganic Analysis, 1951, p. 471. — [12] Zebroski, E. L., H. W. Alter and F. K. Heumann: J. Amer. chem. Soc. **73**, 5646 (1951).

P. G. Menon, van der Waals Laboratorium, Gemeente Universiteit, N. Achtergracht 129, Amsterdam-C (Netherlands)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin

Eine neue chemische Methode der Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln

Von

K. F. Jahr und **J. Fuchs**

unter Mitarbeit von **W. Betcke**, **S. Oelsner** und **S. Skurnia**

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. April 1960)

Anläßlich von Arbeiten zur Aufklärung der Molekulargröße und Struktur der Polyvanadinsäuren untersuchten wir[4] die Hydrolyse des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters, $(C_4H_9)_3VO_4$. Wir fanden, daß diese Hydrolyse unter bestimmten Versuchsbedingungen exakt stöchiometrisch verläuft und zur Grundlage eines chemischen Verfahrens der Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln gemacht werden kann, das viele Vorteile bietet. Eine Kurzmitteilung[5] über das Verfahren erschien bereits 1959 in der „Zeitschrift für Naturforschung".*

* Vgl. auch den Vortrag, gehalten von J. Fuchs auf der Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe „Analytische Chemie", am 26. April 1960 in Stuttgart.

Die chemischen Grundlagen des Verfahrens

Die freie Orthovanadinsäure, H_3VO_4, ist unbeständig, sie ist nur in Form ihrer Alkalisalze bekannt. Beim Versuch, die freie Säure herzustellen, entstehen unter Kondensation mehrkernige (Poly-) Vanadinsäuren. Entsprechend führt auch die Hydrolyse von Orthovanadinsäureestern zu kondensierten Produkten, und zwar zu sauren Polyvanadinsäureestern, bei großem Wasserüberschuß zu Vanadinpentoxydhydrat. Die Reaktion verläuft unvollständig. Dagegen führt die Hydrolyse in Gegenwart von Basen quantitativ zu wohldefinierten polyvanadinsauren Salzen, sofern man in einem Medium arbeitet, in dem diese Salze unlöslich sind. Der Kondensationsgrad der diesen Salzen zu Grunde liegenden Polyvanadationen ist dabei abhängig vom p_K-Wert der betreffenden Base, ebenso wie im wäßrigen Medium der Kondensationsgrad der Ionen einer Vanadatlösung vom p_H-Wert abhängt. In Gegenwart von Ammoniak oder stärkeren organischen Basen wie Triäthylamin, Piperidin, Ephedrin, Urotropin usw. bilden sich Metavanadate, deren Ionen den Kondensationsgrad 4 besitzen ($V_4O_{12}^{4-}$). Bei Verwendung schwächerer organischer Basen wie Pyridin, Chinolin, Acridin usw. bilden sich Dekavanadate. Da die Dekavanadinsäure in 3 Stufen dissoziiert, sind 3 Reihen von Salzen möglich: $(BH)_6V_{10}O_{28}$, $(BH)_5HV_{10}O_{28}$ und $(BH)_4H_2V_{10}O_{28}$, (B = Anhydrobase). Die Dissoziationskonstanten der 3 Säurestufen unterscheiden sich nicht sehr stark. Die Frage, welche dieser 3 Salze sich bildet, ist nicht nur abhängig vom p_K der Base, sondern auch von ihrer Konzentration sowie von der Natur des verwendeten organischen Lösungsmittels.

Es können also folgende 4 Reaktionen ablaufen:

1. $R_3VO_4 + 2\,H_2O + B \rightleftharpoons (BH)VO_3 + 3\,ROH$
   bzw. $4\,R_3VO_4 + 8\,H_2O + 4\,B \rightleftharpoons (BH)_4V_4O_{12} + 12\,ROH$
2. $10\,R_3VO_4 + 18\,H_2O + 6\,B \rightleftharpoons (BH)_6V_{10}O_{28} + 30\,ROH$
3. $10\,R_3VO_4 + 18\,H_2O + 5\,B \rightleftharpoons (BH)_5HV_{10}O_{28} + 30\,ROH$
4. $10\,R_3VO_4 + 18\,H_2O + 4\,B \rightleftharpoons (BH)_4H_2V_{10}O_{28} + 30\,ROH$

Es hat sich gezeigt, daß die Salze in fast allen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, so daß die Reaktionen praktisch vollständig zugunsten der Salzbildung verlaufen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist erstaunlich groß, obwohl eine wasserverbrauchende Reaktion (Verseifung) und eine wasserliefernde Reaktion (Kondensation) konkurrieren.

Läßt man diese Reaktionen nun mit Ester und Base im Überschuß ablaufen, so bildet sich ein Salzniederschlag, dessen Vanadinmenge in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis zur Menge des für die

Reaktion verbrauchten Wassers steht. Dieses Verhältnis $V:H_2O$ beträgt 1:2 für Reaktion 1 und 1:1,8 für die Reaktionen 2—4.

Für die Praxis der Wasserbestimmung auf Grund dieser Reaktionen hat sich die Esterhydrolyse in Gegenwart von NH_3 als zweckmäßig erwiesen, die nach dem Reaktionstyp 1 unter Bildung von Ammoniummetavanadat verläuft. Auf die Reaktionen 2—4 muß nur in Ausnahmefällen zurückgegriffen werden, wenn Wasser in einem Lösungsmittel bestimmt werden soll, das, wie Aceton, mit NH_3 reagiert.

Die praktische Durchführung der Wasserbestimmung

1. Allgemeines

Die Wasserbestimmung erfordert:

1. Die Durchführung der Esterhydrolyse in Gegenwart von NH_3,
2. die Isolierung und Reinigung des ausfallenden Ammoniummetavanadats und
3. die quantitative Bestimmung des Vanadins im Niederschlag.

Zu 1. Es erscheint zweckmäßig, das für die Reaktion notwendige Ammoniak zusammen mit der Esterlösung der zu bestimmenden Probe zuzuführen. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß die Reagenslösung wirklich in absolut wasserfreiem Zustand zur Verwendung kommt. Denn durch die gleiche Reaktion, welche die eigentliche Wasserbestimmung ermöglicht, wird die als Reagens benutzte Esterlösung von allem unkontrolliert hinzugekommenen Wasser unter Ausfällung von Ammoniummetavanadat befreit. Durch geeignete Gestaltung der Apparatur muß nur dafür gesorgt werden, daß die Reagenslösung im geschlossenen Gefäß filtriert wird und auf dem Wege zur Analysenprobe nicht mehr mit der Außenluft in Berührung kommt. Auch beim Einbringen der Analysenprobe in den Reaktionsraum muß für vollständigen Ausschluß von feuchter Luft gesorgt werden.

Zu 2. Es ist vorteilhaft, die eigentliche Reaktion in einem Gefäß vorzunehmen, das den ausgefallenen Metavanadatniederschlag unmittelbar nach der Reaktion abzufiltrieren und auszuwaschen gestattet. Man benutzt also zweckmäßig ein Reaktionsgefäß mit einem Filterboden.

Zu 3. Eine einfache und sehr genaue Methode zur quantitativen Bestimmung von fünfwertigem Vanadin ist die Titration mit Fe^{2+}-Lösung unter Verwendung eines Redoxindicators[1,6].

Unter Berücksichtigung dieser allgemeinen Gesichtspunkte wurde die im folgenden Abschnitt beschriebene Apparatur* entwickelt, die sich als zuverlässig und sehr universell anwendbar erwies.

* Die Apparatur kann von der Firma F. Bergmann K.-G., Berlin-Zehlendorf, Berliner Str. 25, bezogen werden.

2. Die Apparatur

Die 1 l-Vorratsflasche V_1 (Jena, NS 24) enthält die als Reagens benutzte Ester-Base-Lösung (s. S. 273). Die Lösung ist so wasserempfindlich, daß sie bereits durch Einwirkung geringster Mengen Luftfeuchtigkeit getrübt wird. Sie wird daher in der Regel einen Salzniederschlag enthalten und muß filtriert werden. Diesem Zwecke dient die Glasfritte F_1 (G 3, ⌀ 15 mm) durch die die Reagenslösung über den Dreiweghahn H_3* und den Vorstoß St in das Reaktionsgefäß gesaugt werden kann. Das Reaktionsgefäß, dessen Boden aus einer Fritte F_2 (6b, G 4, ⌀ 30 mm) besteht und das unterhalb dieser Fritte durch einen Hahn H_1 verschlossen werden

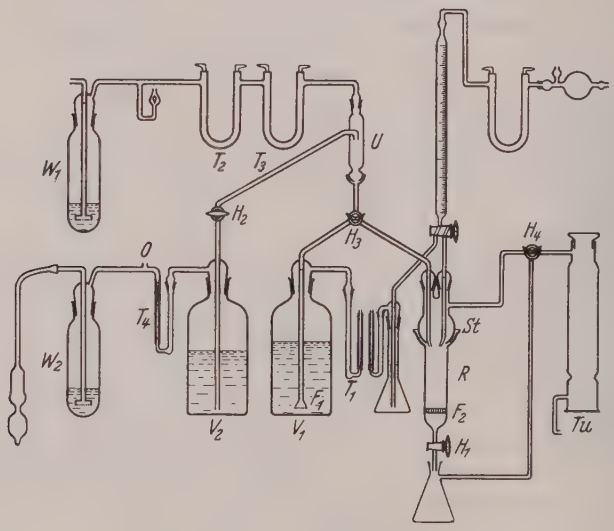

Abb. 1. Apparatur zur Wasserbestimmung

kann, ist durch ein Kugelschliffpaar (Jena 50/30) mit dem Vorstoß St verbunden. Der Vorstoß trägt ferner über eine Schliffverbindung eine Bürette (bis zum Hahn kalibriert, in der die auf ihren Wassergehalt zu prüfende Lösung abgemessen werden kann. Ein seitlicher Ansatzstutzen führt über den Dreiweghahn H_4, über den Trockenturm Tu und eine Wulffsche Flasche zur Saugpumpe.

Über den dritten Ansatz des Dreiweghahnes H_3 kann ein Luftstrom durch das Reaktionsgefäß gesaugt werden, der zuvor die Trockenvorlagen W_1, T_2 und T_3 passiert hat. Durch die gleiche Zuleitung kann ferner eine Waschflüssigkeit aus der Vorratsflasche V_2 über den Durchgangshahn H_2 und das Überlaufgefäß U in das Reaktionsgefäß gelangen. Die Vorratsflaschen sind durch Trockenrohre und Capillarstrecken gegen Luftfeuchtigkeit geschützt. Als Füllung für das Trockenrohr T_1 an der Flasche mit Reagenslösung verwendet man zweckmäßig Natronkalk (wegen des Ammoniakdampfdruckes der Lösung).

---

* Dreiweghahn, Schenkel um 120° versetzt, 2,5 mm ⌀, Schliff-Fläche entsprechend einem Hahn von 6 mm ⌀.

3. Reagentien

a) Orthovanadinsäure-tert.-butylester. Zur Darstellung des Orthovanadinsäure-tert.-butylesters[8] kocht man etwa 50 g Vanadinpentoxyd mit 1000 g tert. Butanol 4 Std am Rückflußkühler, filtriert die Lösung schnell durch ein Faltenfilter vom nicht umgesetzten V_2O_5 ab und entfernt den überschüssigen Alkohol durch Destillation, zuerst bei normalem Druck (KP = 82° C), dann im Vakuum. Beim Abkühlen erstarrt der Rückstand zu zerfließlichen, schwach gelblich gefärbten Kristallen (FP = 45° C). Die Ausbeute beträgt 12—13% bezogen auf die eingesetzte Alkoholmenge.

Das abfiltrierte V_2O_5 kann nach Auswaschen mit Wasser und Abrauchen mit konz. Salpetersäure erneut zur Esterdarstellung verwendet werden. Auch der Alkohol läßt sich leicht zurückgewinnen. Man destilliert ihn (am besten nach Vortrocknen mit Kaliumcarbonat) mit Natrium[7] (etwa 10 g/l). Die Ausbeute beträgt etwa 85%.

b) Chloroform/Ammoniak. Das für die Lösung verwendete Chloroform wird durch Destillation über P_2O_5 getrocknet. Dann leitet man sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas bis zur Sättigung ein. (Der Wassergehalt der Ammoniak-Gasflaschen ist sehr unterschiedlich. Meist genügt zum Trocknen das Vorschalten von Trockentürmen mit CaO und Natronkalk, manchmal muß eine Kühlfalle benutzt werden.)

c) Die Ester-Base-Lösung. Die Standard-Reagenslösung enthält 35—40 g Orthovanadinsäure-tert.-butylester[8], gelöst in 500 ml Testbenzin, und 500 ml mit Ammoniakgas gesättigtes Chloroform[5]. Die Lösungsmittel müssen gut getrocknet sein, damit beim Mischen der Lösung nicht zuviel Vanadinsäureester durch Bildung von Ammoniummetavanadat verbraucht wird.

Es muß der Vanadinsäureester eines tertiären Alkohols verwendet werden. Die Ester primärer und sekundärer Alkohole sind wegen der starken Oxydationswirkung des V^{5+} sehr unbeständig.

Chloroform dient als Lösungsmittel für Ammoniak. Der Zusatz von Testbenzin setzt die Dichte des Lösungsmittelgemisches herab und beschleunigt dadurch die Sedimentation des bei der Reaktion mit Wasser gebildeten Ammoniummetavanadats. Die Löslichkeit von Ammoniak in Chloroform wird durch Testbenzin nicht wesentlich herabgesetzt. Während sich der reine Orthovanadinsäure-tert.-butylester bei längerem Stehen zersetzt (durch Feuchtigkeitsspuren), ist die Lösung durch den Ammoniakzusatz, durch den sie sich selbständig trocknet, praktisch unbegrenzt haltbar.

Die Reagenslösung für die Bestimmung von Wasser in Aceton wird folgendermaßen dargestellt:

Eine Lösung von 20 g Acridin in 800 ml Testbenzin wird mit einer Lösung von 35—40 g Orthovanadinsäure-tert.-butylester in 200 ml Testbenzin vereinigt.

d) Waschäther. Nach Vortrocknen mit $CaCl_2$ wird mehrmals Natriumdraht in den Äther gepreßt, bis der Draht blank bleibt. Der Äther wird in der Apparatur über Natriumdraht aufbewahrt.

e) Chemikalien für die Vanadinbestimmung. α) Phosphorsäuregemisch; 150 ml Phosphorsäure und 150 ml Schwefelsäure, aufgefüllt mit dest. Wasser auf 1000 ml. *β)* Das als *Redoxindicator* benutzte *N-Methyldiphenylamin-p-sulfonsaure Natrium* ist leider noch nicht im Handel erhältlich. Darstellung[3]: 33,8 g Diphenylamin (0,2 Mol), 37,8 g Dimethylsulfat (0,3 Mol) und 75 ml Benzol werden auf dem Wasserbad 3 Std am Rückflußkühler erhitzt. Dann wird das Benzol durch Dampfdestillation abgetrennt. Nach Abkühlen wird mit 200 ml Wasser verdünnt, eine Lösung von 24 g NaOH in 200 ml Wasser hinzugefügt und 30 min auf dem Drahtnetz gekocht. Es bilden sich 3 Schichten aus, eine violett gefärbte obere, eine grün gefärbte

wäßrige in der Mitte und eine grünlichbraune unten. Die letztere wird im Scheidetrichter abgetrennt und durch Kochen mit 100 ml Wasser gereinigt. Die Lösung wird 12 Std in den Eisschrank gestellt und danach von der geringen Menge des ausgeschiedenen violetten Öls befreit. Nach Zugabe von etwas Natronlauge wird das Natriumsalz der N-Methyldiphenylamin-p-sulfonsäure unter Rühren mit gesättigter NaCl-Lösung gefällt, abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen.

4. Arbeitsvorschrift

Die Wasserbestimmung gliedert sich nun in folgende Arbeitsgänge:

1. Ein bei 130—150° C im Trockenschrank getrocknetes und im Exsiccator (vgl. S. 275) aufbewahrtes Reaktionsgefäß wird an den gut eingefetteten Kugelschliffkern des Vorstoßes St angesetzt, das Hahnküken wird eingefettet und eingesetzt, der Hahn wird geschlossen.

2. Mit Hilfe der Saugpumpe wird ein trockener Luftstrom durch das Gefäß gesaugt, um die beim Anbringen des Gefäßes eingedrungene Luftfeuchtigkeit zu entfernen. Die Luft passiert dabei die mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche W_1, die mit Magnesiumperchlorat beschickten Trockenrohre T_2 und T_3* sowie hinter dem Reaktionsgefäß den mit Natronkalk gefüllten Trockenturm Tu. Die Zeitdauer dieses Vorgangs beträgt normal 5 min, bei Präzisionsbestimmungen sehr kleiner Wassermengen 10—15 min.

3. Nach Umstellen des Dreiweghahnes H_3 wird nun aus der Flasche V_1 eine ausreichende Menge Ester-Base-Lösung in das Reaktionsgefäß gesaugt. Die nötige Menge (es muß ein Überschuß vorhanden sein) läßt sich im allgemeinen leicht abschätzen: 1 ml der Reagenslösung entspricht ~4 mg Wasser. Das Rohrende zwischen Dreiweghahn und Reaktionsgefäß wird durch Nachströmenlassen von etwas trockener Luft und, nach Abstellen der Saugpumpe, durch Spülen mit etwas Äther, der aus der Flasche V_2 in das Überlaufgefäß U gedrückt worden ist, von Resten der Lösung befreit. Danach wird Druckausgleich in der Apparatur durch Verbindung des Reaktionsgefäßes mit dem Trockenturm Tu durch geeignete Stellung des Dreiweghahnes H_4 hergestellt.

4. Die Bürette wird nun aus einem Schliffkolben mit dem auf seinen Wassergehalt zu untersuchenden Lösungsmittel gefüllt, am besten mit Hilfe eines Peleusballes (Propipette)**. Es empfiehlt sich, eine Bürette zu verwenden, die bis zum Hahn kalibriert ist, um sie bei jeder Abmessung völlig entleeren zu können und so zu vermeiden, daß das Lösungsmittel während der nachfolgenden Operationen in das Reaktionsgefäß nachtropft. Darauf wird das Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß eingelassen, das leicht geschüttelt wird. Nach etwa einer Minute werden die letzten Reste des Lösungsmittels, die sich durch Nachlaufen in der Bürettenspitze gesammelt haben, durch leichtes Zusammendrücken des Peleusballes in das Reaktionsgefäß eingedrückt und der Bürettenhahn verschlossen.

5. Das in der Lösung vorhandene Wasser reagiert mit dem Ester und der Base unter Salzbildung. Erfahrungsgemäß verläuft die Reaktion innerhalb weniger Minuten praktisch quantitativ. Um das Ausflocken des Niederschlages zu beschleunigen, wird das Reaktionsgefäß anfangs etwas geschüttelt, selbstverständlich ohne die Kugelschliffverbindung zu lösen.

6. Die überstehende Lösung wird nach Öffnen des Hahnes H_1 und Umstellen des Dreiweghahnes H_3 in eine Saugflasche abgelassen. (Hierbei ist eine leichte Kontrolle möglich, ob Reagensüberschuß vorhanden war: Die abgesaugte Lösung muß sich bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit trüben.)

* Der vordere Teil der Trockenrohre wird um ein Nachlassen der Trockenwirkung zu erkennen, zweckmäßig mit Blaugel beschickt.

** Hersteller: F. Bergmann K.-G., Berlin-Zehlendorf.

7. Nach Versperren aller Verbindungen des Hahnes H_3 wird abs. Äther in das Überlaufgefäß U gepumpt. Der Äther befindet sich über Natriumdraht in der Flasche V_2. Man drückt ihn mit einem Gummiball bei geöffnetem Hahn H_2 in das Überlaufgefäß. Die Druckluft wird dabei durch die mit Schwefelsäure gefüllte Waschvorlage W_2 und durch das mit Blaugel gefüllte Trockenrohr T_4 getrocknet. Die kleine Öffnung O wird beim Hinüberdrücken des Äthers mit dem Finger verschlossen. Zum Auswaschen des Niederschlages in R wird der Äther nun über H_3 in das Reaktionsgefäß gelassen, wobei dieses um den Kugelschliff gedreht und geschwenkt wird, um auch die Glaswände abzuspülen. Dann wird der Waschäther abgesaugt, und das Waschen noch einmal wiederholt. Um ein Hochsteigen der Schwefelsäure in W_1 beim Eindrücken des Äthers zu vermeiden, ist zwischen W_1 und T_2 ein Überdruckventil eingebaut. (Bei Reihenuntersuchungen lohnt es unter Umständen, den Äther gesondert aufzufangen und aufzuarbeiten.)

8. Nach Abschalten der Saugpumpe und Druckausgleich über den Trockenturm *Tu* wird das Reaktionsgefäß abgenommen und — für die nächste Bestimmung — durch ein neues trockenes, oder, falls keine weitere Bestimmung folgen soll, durch eine Kugelschliffkappe ersetzt.

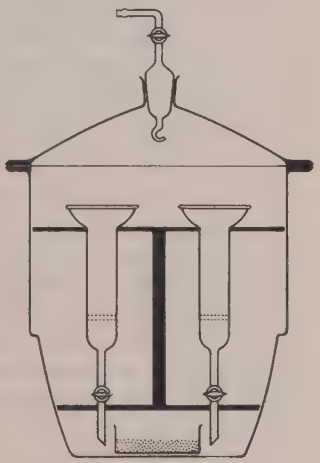

Abb. 2. Exsiccator mit Asbesteinsatz zur Aufbewahrung der Reaktionsgefäße

9. Das Reaktionsgefäß wird auf einen Wittschen Topf gesetzt, und das Ammoniummetavanadat auf der Fritte in 10 ml 2 n Schwefelsäure gelöst. Die Glaswände müssen mit der Schwefelsäure abgespült werden. Es tritt eine Rotfärbung durch ausgefälltes V_2O_5 auf, das aber nach kurzer Zeit als $(VO_2)_2SO_4$ in Lösung geht. Die Lösung wird in einen Titrierbecher gesaugt und mit dest. Wasser nachgespült. Nach Zugabe von 10 ml Phosphorsäuregemisch (vgl. S. 273) und einem Tropfen Redoxindicatorlösung wird mit Fe^{2+}-Lösung titriert, die einer Bürette mit Jones-Reduktor oder einer Silberschichtbürette nach H. Schäfer entnommen wird.*

Das Lösen eines Acridindekavanadatniederschlages ist etwas komplizierter. Man gibt ebenfalls zu dem Niederschlag 10 ml 2 n-Schwefelsäure. Dabei geht das Vanadat in Lösung, es bleibt jedoch ein farbloser Rückstand von Acridinsulfat. Zur Beschleunigung des Auflösens empfiehlt es sich, größere Kristallkörner mit einem Glasstab zu zerdrücken. Nach Absaugen der Schwefelsäure wird das Acridinsulfat mit dest. Wasser aufgelöst; es ist in Wasser bedeutend leichter löslich als in Schwefelsäure. Es ist unzweckmäßig, die Säure zu erwärmen, um das Auflösen abzukürzen; denn in der Hitze wird Acridin durch Vanadat oxydiert. Die Lösung wird nach Zugabe von Phosphorsäuregemisch und Redoxindicator in gleicher Weise titriert wie die Ammoniummetavanadatlösung. Es ist jedoch vorteilhaft, 2—3 Tropfen Redoxindicatorlösung zuzusetzen, da sonst der Umschlag wegen der starken Fluorescenz des Acridins schwer zu erkennen ist.

Reinigen und Trocknen der Reaktionsgefäße. Nach Gebrauch eines Reaktionsgefäßes wird das Fett abgewischt und etwas Alkohol, Trichloräthylen, nochmals

* Vgl. G. Jander und K. F. Jahr, Maßanalyse, 8. Aufl., S. 53/54. (Sammlung Göschen 221/221a), Berlin: Walter de Gruyter u. Co., 1959,

Alkohol und dest. Wasser durch die Fritte gesaugt. Bei Reihenbestimmungen empfiehlt es sich, die Gefäße in Wannen mit Alkohol und Trichloräthylen zu legen. Ein nach längerem Gebrauch unter Umständen auftretender Kohlenstoffbelag auf den Fritten kann leicht mit warmer Chromschwefelsäure entfernt werden. Nach Trocknen im Trockenschrank bei ungefähr 150°C werden die Gefäße zweckmäßig in einem Exsiccator mit Asbesteinlage (siehe Abb. 2) über P_2O_5 aufbewahrt.

Wartung der Apparatur. Im übrigen ist die Wartung der Apparatur äußerst einfach. Die Schwefelsäure in den Waschflaschen W_1 und W_2 muß ausgewechselt werden, wenn sich die Blaugelzone in T_2 verfärbt. Beim Anbringen einer neuen Flasche mit Reagenslösung empfiehlt es sich, die Fritte F_2 zu reinigen. Man saugt zu diesem Zweck etwas Methanol, in dem sich Ammoniummetavanadat löst, hindurch und spült mit absolutem Äther (aus der Apparatur über den Hahn H_3) nach. Der Hahn H_3 muß bei jeder neuen Füllung der Flasche V_1 gefettet werden.

Bei Beachtung dieser Maßnahmen läßt sich selbst bei der Bestimmung von Wasserkonzentrationen in der Größenordnung von 0,001% kein Apparaturblindwert beobachten, der ja, als absolute Größe, eine Abweichung der Meßwerte von der Proportionalität hervorrufen müßte.

Spezieller Teil

Zur Feststellung der Anwendungsbreite des neuen Verfahrens wurden Wasserbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Untersucht wurde in erster Linie die Reproduzierbarkeit der Messungen. Ferner wurde bei den Lösungsmitteln, die ausreichend mit Wasser mischbar sind, so daß sich durch Einwaage von Wasser Lösungen mit bekanntem Gehalt herstellen lassen, die Absolutgenauigkeit der Methode kontrolliert. Darüber hinaus wurden in vielen Fällen Parallelbestimmungen mit Karl Fischer-Reagens ausgeführt.

1. Wasserbestimmung in Kohlenwasserstoffen

In der im allgemeinen Teil beschriebenen Weise wurde Wasser in Benzol und in Benzin bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. *Wasserbestimmung in Benzol und Benzin*

Lösungsmittel	Vorlage ml	Reaktionszeit min	Wassergehalt gef. %	Reproduzierbarkeit %	gef. mit Karl Fischer-Reagens %
Benzol wasserges.	10	5	0,0550±0,0007	±1,2	—
Benzol	2—10	5	0,0252±0,0004	±1,5	0,022
Testbenzin	10—20	10	0,0084±0,0001	±1,5	—

Während bei der Wasserbestimmung in Benzol eine Reaktionszeit von 5 min ausreichend war, mußte bei der Bestimmung in Benzin eine Zeit von 10 min eingehalten werden (wohl wegen der geringen Wasserkonzentration).

Auch in technischen Benzinen läßt sich der Wassergehalt ohne Schwierigkeiten bestimmen. Bleitetraäthyl stört die Reaktion nicht. Tab. 2 zeigt

die Ergebnisse von Untersuchungen an einigen handelsüblichen Benzinsorten:

Tabelle 2. *Wasserbestimmung in technischen Benzinen*

Lösungsmittel	Vorlage ml	Reaktionszeit min	Wassergehalt gefunden %	Reproduzierbarkeit %
BV-Aral	5—10	10	0,0339±0,0005	±1,5
Aralin	10—20	10	0,0049±0,0001	±2,5
BP	10—20	10	0,0060±0,0002	±3
Shell	10	10	0,0076±0,0002	±3
Esso	10	10	0,0040±0,0001	±2,5

Bei einer dieser Benzinsorten wurde beobachtet, daß der Wassergehalt allmählich abnahm, jedoch nicht, wenn das Lösungsmittel unter Stickstoff aufbewahrt wurde. Offenbar wird unter der Einwirkung von Luftsauerstoff und eines Begleitstoffes ein Teil des Bleitetraäthyls in eine hydrolysierbare Verbindung umgewandelt, sodaß Wasser verbraucht wird.

2. Wasserbestimmung in Alkoholen

Die Bestimmung von Wasser in Äthanol verläuft ohne Komplikationen, solange der Wassergehalt $>0{,}5\%$ ist. Bei kleineren Wassserkonzentrationen ist es nötig, trockenen Äther (aus der Apparatur) zuzusetzen und die Reaktionszeit auf etwa 30 min zu erhöhen, um reproduzierbare Werte zu erhalten. Unter diesen Bedingungen lassen sich Wassergehalte bis etwa $0{,}02\%$ bestimmen. Für die Bestimmung von Wasserspuren in Äthanol ist die Methode offenbar ungeeignet. Hierfür können 2 Gründe vorliegen:

1. Durch Alkoholüberschuß wird das Hydrolysegleichgewicht zurückgedrängt.

2. Das ausfallende Ammoniummetavanadat ist in Äthanol spurenweise löslich. Für diesen Grund spricht die Tatsache, daß durch Ätherzusatz (Herabsetzen der Löslichkeit) die Reproduzierbarkeit der Messungen verbessert wird.

Durch Einwaage von Wasser in abs. Äthanol wurden Lösungen mit verschiedenem Wassergehalt hergestellt und ihr Gehalt bestimmt. Tab. 3 zeigt die Meßergebnisse:

Tabelle 3. *Wasserbestimmung in Äthanol*

Wassergehalt n. Einwaage %	Vorlage ml	Reaktionszeit min	Wassergehalt gefunden %	Reproduzierbarkeit %	Anzahl der Messungen
5,089	1	10	5,09 ±0,01	±0,5	10
2,135	1	10	2,148 ±0,004	±0,2	10
1,294	2	10	1,299 ±0,003	±0,3	10
1,091	2	10	1,097 ±0,003	±0,3	10
0,169	5	30	0,1840±0,0003	±0,2	10

Die gefundenen Werte sind alle etwas höher, als der Einwaage entspricht. Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß der absolute Alkohol (obwohl 1 Tropfen Karl Fischer-Lösung nicht mehr entfärbt wurde) noch Spuren von Wasser enthielt; diese Annahme erklärt auch die Beobachtung, daß die Abweichung bei derjenigen Messung am größten ist, bei der die größte Alkoholmenge vorgelegt wurde.

In Methanol und Glycerin tritt mit der Reagenslösung keine Fällung ein, sofern die Lösungsmittel nicht größere Wassermengen enthalten. Sie sind zu „wasserähnlich" und haben daher die Fähigkeit, Ammoniummetavanadat etwas zu lösen. Die Wasserbestimmung ist umso besser möglich, je schwerer der zu untersuchende Alkohol mit Wasser mischbar ist.

3. Wasserbestimmung in Alkylhalogeniden

Untersucht wurde die Reproduzierbarkeit der Bestimmung des Wassergehaltes der wassergesättigten Lösungsmittel Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Trichloräthylen. Die Meßergebnisse sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. *Wasserbestimmung in Alkylhalogeniden*

Lösungsmittel	Vorlage ml	Reaktionszeit min	Wassergehalt gef. %	Reproduzierbarkeit %	Anzahl der Messungen
Chloroform	10	5	0,119 ±0,001	±1	10
Tetrachlorkohlenstoff	10	5	0,0122±0,0004	±3	10
Trichloräthylen	10	5	0,0120±0,0003	±2,5	10

Bei den Bestimmungen in Trichloräthylen (techn.) färbte sich der zunächst rein weiße Ammoniummetavanadatniederschlag beim Stehen schwach gelb, wahrscheinlich unter dem Einfluß eines Nebenproduktes. Die Meßgenauigkeit wurde jedoch nicht beeinflußt.

4. Wasserbestimmung in Äthern

Da sich Diäthyläther mit Natriumdraht leicht trocknen läßt, wurde versucht, durch Einwaage von Wasser Lösungen mit bekanntem Gehalt herzustellen. Es wurden 3 verschiedene Lösungen untersucht (Tab. 5).

Tabelle 5. *Wasserbestimmung in Diäthyläther*

% Wassergehalt nach Einwaage	Vorlage ml	Reaktionszeit min	Wassergehalt gef. %	Reproduzierbarkeit %	Anzahl der Messungen
0,414	2	5	0,433±0,003	±0,7	10
0,373	3—8	5	0,388±0,003	±0,8	10
0,370	10	5	0,381±0,003	±0,8	5

Die gefundenen Meßwerte lagen etwas höher, als es der Einwaage entsprach, sie stimmten jedoch exakt mit parallel durchgeführten Bestimmungen mit Karl Fischer-Lösung überein. Offenbar hatte der sehr hygroskopische absolute Äther beim Umgießen bereits etwas Feuchtigkeit aus der Luft aufgenommen.

Ebenso wie in Diäthyläther ließen sich auch in Dioxan ohne Schwierigkeiten Wasserbestimmungen durchführen, sogar mit noch geringeren Schwankungen der Meßwerte ($\pm 0{,}3\%$).

Die Bestimmung in techn. Tetrahydrofuran stieß auf Schwierigkeiten. Der Salzniederschlag war gelblich gefärbt und die Meßwerte waren nur auf $\pm 2\%$ reproduzierbar.

Auch durch Destillation des Lösungsmittels ließ sich die Störung, die wahrscheinlich auf ein Nebenprodukt zurückzuführen ist, nicht beheben.

5. Wasserbestimmung in Estern

Der Wassergehalt von Essigsäureäthylester, der kurze Zeit über $CaCl_2$ getrocknet und frisch destilliert war, wurde bestimmt.

Tabelle 6. *Wasserbestimmung in Essigsäureäthylester*

Wassermenge eingew. mg	gefunden nach eig. Methode mg	gefunden nach Karl Fischer mg
1,14	1,16	1,19
5,00	4,99	4,97

Bei Vorlage von nur 1 ml wurde ein Wassergehalt von $1{,}55 \pm 0{,}01$ mg festgestellt. Die Mindestreaktionszeit betrug wiederum 5 min. Nach Wassereinwaage (auf je 100 ml dieser Lösung) wurden die in Tab. 6 angegebenen Mengen wiedergefunden.

6. Wasserbestimmung in Aldehyden und Ketonen

Wie Versuche mit Benzaldehyd und Aceton zeigten, ist eine Wasserbestimmung mit der normalen Reagenslösung nicht möglich. Die Verbindungen bilden in Gegenwart von Ammoniak unter dem wasserentziehenden Einfluß der Reagenslösung Kondensationsprodukte. Durch die Kondensationsreaktionen wird ständig Wasser gebildet, bis der Vanadinsäureester völlig durch Hydrolyse verbraucht ist.

Diese Nebenreaktion läßt sich jedoch vermeiden, wenn als basische Komponente der Reagenslösung eine tertiäre Base (Acridin) an Stelle von Ammoniak verwendet wird. Tab. 7 zeigt Ergebnisse, die bei der Wasserbestimmung in Aceton mit der acridinhaltigen Reagenslösung (siehe S. 280) erhalten wurden. Bei der Berechnung der Wassermengen aus den Meßwerten der Vanadintitration ist zu berücksichtigen, daß

gemäß dem Reaktionsschema (siehe S. 270, Gl. 2 und 3) 1 g-Aeq. Vanadin 1,8 Molen Wasser entspricht, d.h. 1 ml n/10 Fe^{2+} = 3,24 mg H_2O.

Tabelle 7. *Wasserbestimmung in Aceton*

Wassergehalt nach Einwaage %	Vorlage ml	Reaktionszeit min	Wassergehalt gef. %	Reproduzierbarkeit %	Anzahl der Messungen
— *	10	10	0,270±0,001	±0,5	10
— **	10	10	0,232±0,001	±0,5	5
1,278	1,5—3	5	1,281±0,004	±0,3	5
2,330	1,5—2	5	2,333±0,005	±0,2	5
3,445	1	5	3,45 ±0,01	±0,3	5
5,680	1	5	5,70 ±0,01	±0,2	5

* handelsübliches Aceton
** kurze Zeit über Kaliumcarbonat getrocknet

Es empfiehlt sich übrigens, das ausgefallene Acridiniumdekavanadat bald nach dem Auswaschen mit Äther in Schwefelsäure zu lösen, weil es in trockenem Zustand nicht unbegrenzt haltbar ist (teilweise Reduktion zu V^{4+}).

In Benzaldehyd ließen sich auch mit der acridinhaltigen Reagenslösung keine Bestimmungen durchführen. Durch die starke Reduktionswirkung des Aldehyds wurde der Salzniederschlag unter Bildung von V^{4+} blau gefärbt. Da der Vanadinester in Gegenwart von Ammoniak nicht reduziert wurde, besteht die Möglichkeit, daß durch Auffinden einer geeigneten tertiären Base auch in Aldehyden eine Wasserbestimmung erreichbar ist. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden noch nicht unternommen.

7. Wasserbestimmung in Pyridin

Da die Frage interessant war, ob eine Wasserbestimmung nach der neuen Methode auch in Basen möglich ist, die selbst zur Salzbildung

Tabelle 8. *Wasserbestimmung in Pyridin*

Wassergehalt nach Einwaage %	Vorlage ml	Reaktionszeit min	Wassergehalt gef. %	Reproduzierbarkeit %	gef. mit Karl Fischer-Reagens %
— *	10	10	0,022±0,001	±5	—
1,121	3	10	1,130±0,005	±0,5	1,141
2,050	1,5	10	2,051±0,01	±0,5	2,073
3,156	1	10	3,167±0,013	±0,5	3,153

* mit KOH getrocknetes Pyridin

befähigt sind, wurde der Wassergehalt von Pyridinlösungen geprüft. Die Bestimmungen verliefen ohne Störung. Obwohl Pyridin selbst mit Vanadinester bei der Hydrolyse ein orangefarbenes Dekavanadat bildet, entstand bei der Reaktion mit der ammoniakhaltigen Reagenslösung rein

weißes Ammoniummetavanadat. Gründe hierfür können sein, daß entweder das Ammoniummetavanadat schwerer löslich ist als das Pyridiniumdekavanadat, oder daß die Hydrolyse des Esters durch die höhere Basizität des Ammoniaks gegenüber Pyridin zugunsten der Bildung von Metavanadationen gelenkt wird.

Tab. 8 zeigt Meßwerte, die bei der Wasserbestimmung in Pyridin erhalten wurden.

Schlußbemerkungen

Sämtliche im speziellen Teil beschriebenen Messungen wurden mit der gleichen Apparatur durchgeführt. Variiert wurde nur die Größe der Bürette, mit der die wasserhaltigen Lösungsmittel abgemessen wurden.

Betrachtet man die an Lösungen verschiedener Wasserkonzentrationsbereiche erzielten Meßergebnisse, so erkennt man, daß die Reproduzierbarkeit der Messungen bei Lösungsmitteln mit größeren Wasserkonzentrationen im wesentlichen von der Genauigkeit ihrer Volumenmessung abhängt, während die Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung von Lösungsmitteln mit sehr kleinem Wassergehalt durch die Titrationsgenauigkeit begrenzt wird. Im ersten Falle wird sich die Reproduzierbarkeit der Messungen durch geeignete Anpassung der Ausmaße der Apparatur an den zu untersuchenden Konzentrationsbereich noch weiter verbessern lassen. Für den zweiten Fall, die Erfassung sehr kleiner Wassermengen, beabsichtigen wir, bei der Bestimmung des Vanadatniederschlages vom Prinzip der Titration abzugehen und eine nephelometrische Methode auszuarbeiten.

Das hier geschilderte Wasserbestimmungsverfahren ist, ähnlich dem Karl Fischer-Verfahren[2], fast universell anwendbar. Es bietet folgende Vorteile:

1. Die Reagenslösung verhält sich trotz ihrer enormen Reaktionsfähigkeit mit Wasser anderen Stoffen gegenüber sehr träge. Nur stark reduzierende und stark saure Substanzen stören die Bestimmung, letztere wegen des zusätzlichen Ammoniakverbrauchs. In manchen Fällen können jedoch auch diese Störungen umgangen oder behoben werden. Wegen der Indifferenz der Reagenslösung kann die Bestimmung nicht nur in reinen Lösungsmitteln, sondern auch in technischen Produkten durchgeführt werden, die Beimengungen enthalten. Diese können überdies die eigentliche quantitative Bestimmung nicht stören, die ja in der Titration des zuvor als Niederschlag abgeschiedenen und vom Reaktionsgemisch durch Filtration abgetrennten Vanadats besteht.

2. Die der Bestimmung zu Grunde liegende Hydrolysereaktion verläuft absolut stöchiometrisch, so daß Eichbestimmungen unnötig sind.

3. Da die Reagenslösung stets im Überschuß angewendet wird, ist es nicht nötig, ihren genauen Titer zu kennen.

4. Die als Reagens dienende Ester-Base-Lösung trocknet sich automatisch, ist haltbar und verhältnismäßig billig.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren der Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln beschrieben, das auf der Hydrolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester in Gegenwart einer Anhydrobase (Ammoniak bzw. Acridin) beruht. Ester und Anhydrobase werden im Überschuß angewendet. Die Hydrolyse führt in stöchiometrisch verlaufender Reaktion zur Ausfällung eines unlöslichen Vanadats, das filtriert, mit absolutem Äther gewaschen, in Schwefelsäure gelöst und mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung titriert wird.

Die Durchführung der Untersuchungen ist durch die Gewährung von ERP-Mitteln wesentlich gefördert worden. Die Verfasser danken dafür sehr herzlich.

Literatur

[1] Blasius, E., u. G. Wittwer, in: Die chemische Analyse, Bd. **33**, 276; Hrsg. G. Jander, Stuttgart: Enke 1956. – [2] Eberius, E.: Wasserbestimmung mit Karl Fischer-Lösung, 2. Aufl. Weinheim: Verl. Chemie 1958. — [3] Gibson, C. S., u. D. C. Vining: J. chem. Soc. (London) **123**, 831 (1923). — [4] Jahr, K. F., u. J. Fuchs: Z. Naturforsch. **14**b, 470 (1959). — [5] Jahr, K. F., u. J. Fuchs: Z. Naturforsch. **14**b, 471 (1959). — [6] Knop, J., u. O. Kubelková-Knopová: Z. analyt. Chem. **122**, 183 (1941). — [7] Maryott, A. A.: J. Amer. chem. Soc. **63**, 3079 (1941). — [8] Prandtl, W., u. L. Hess: Z. anorg. allg. Chem. **82**, 103 (1913).

Prof. Dr. K. F. Jahr und Dr. J. Fuchs, Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität, Berlin-Dahlem, Thielallee 63—67

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. A. Danielsson, F. Lundgren und G. Sundkvist[1] beschreiben die von ihnen gebaute „*Tape-Machine*", *mit der pulverförmige Substanzen kontinuierlich in die Funkenstrecke zur spektrochemischen Analyse* gebracht werden können, so daß für jede Einzelentladung frisches Probenmaterial zur Verfügung steht. Damit entfallen die Störungen, die durch fraktionierte Destillation der Elemente und chemische Reaktionen auf der Elektrodenoberfläche entstehen. Die *Wirkungsweise* der Apparatur ist folgende: Ein Klebestreifen wird mit konstanter Geschwindigkeit durch die Funkenstrecke geführt. Vor der Funkenstrecke befindet sich eine Aufschüttvorrichtung, in der die Pulverprobe auf den Klebestreifen gebracht wird. Das überschüssige, nicht haftende Pulver wird mit Preßluft wieder abgeblasen, so daß eine gleichmäßige Belegung des Klebestreifens mit Material erreicht wird. Der Klebestreifen kann wahlweise in Richtung oder senkrecht zur optischen Achse durch die Funkenstrecke laufen. Die ganze Anordnung ist so auf-

gebaut, daß lediglich die zwei Führungsrollen vor und hinter der Funkenstrecke Verbindung mit der optischen Bank haben, damit eine Übertragung von Erschütterungen auf den Spektrographen vermieden wird.

[1] Spectrochim. Acta (London) **1959**, 122—125. Boliden Mining Comp., Skelleftehamn (Schweden). F. ROSENDAHL

A. DANIELSSON und G. SUNDKVIST[1] haben in Verbindung mit ihrer „Tape-Machine"[2], die gut reproduzierbare Anregungsbedingungen liefert, die *Möglichkeiten der Probenvorbereitung zur spektrochemischen Analyse* untersucht. Fehlerquellen für die Spektralanalyse liegen z. B. in verschiedenen chemischen Zusammensetzungen oder auch Teilchengrößen der zu untersuchenden Proben. Die Verff. prägen das Wort „Isoformation" für alle Vorbereitungsmethoden, die diese Unterschiede beseitigen sollen. Dazu gehören vor allem das Mahlen und Homogenisieren der Proben sowie das Untermischen von Puffersubstanzen. Eine weitere Möglichkeit ist, die Proben zu lösen, die Kationen durch Ionenaustauscher abzutrennen und den Ionenaustauscher anschließend als Pulver spektrochemisch zu analysieren. In Tabellen sind Ergebnisse nach der letzten Methode wiedergegeben, die gute Reproduzierbarkeit und Übereinstimmung mit naß-chemisch gefundenen Werten zeigen.

[1] Spectrochim. Acta (London) **1959**, 126—133. Boliden Mining Comp., Skelleftehamn (Schweden). — [2] Spectrochim. Acta (London) **1959**, 122; vgl. das vorstehende Peferat. F. ROSENDAHL

Die Möglichkeiten der IR-Spektroskopie in wäßrigen Lösungen behandelt J. D. S. GOULDEN[1] in einem ausführlichen Übersichtsreferat (46 Zitate). Im kurzwelligen Infrarot bis etwa 2,5 μ bieten die Untersuchungen keine besonderen Schwierigkeiten, besonders wenn man für H_2O D_2O benutzt. Bei längeren Wellen ist das Gebiet von 6,5—10,5 μ von Interesse. Hier absorbieren viele wasserlösliche Verbindungen und die Eigenabsorption des Wassers läßt sich bei kleiner Schichtdicke ($\lesssim 75\,\mu$) eliminieren. Als Küvettenfenster können Calciumfluorid (bis 8 μ) oder Bariumfluorid (bis 10,5 μ) verwendet werden. Als anorganisches Beispiel wird die *Absorption der Borsäure* in Abhängigkeit vom p_H-Wert sehr eindrucksvoll dargestellt, an *organischen Verbindungen* sind die Spektren wäßriger Lösungen von *Säuren, Alkoholen, Estern, Äthern, Ketonen, Aminosäuren, Zuckern* und *biologischem Material* von 6,5—10,5 μ angegeben. Eine quantitative Bestimmung in wäßriger Lösung wird am Beispiel von *Glucose* und *Galaktose* bei 1030 und 1143 cm^{-1} gezeigt.

[1] Spectrochim Acta (London) **1959**, 657—671. Nat. Inst. Res. in Dairying (England). H. SPECKER

Über die analytische Anwendung der Röntgenfluorescenzstrahlung berichtet M. GRAULIER[1] zusammenfassend. Im Bericht werden auf drei Seiten die theoretischen Grundlagen abgehandelt, dann folgt die Aufzählung der Anwendungsbeispiele für die Analyse von *Legierungen, Erzen, Lösungen* usw. Es werden etwa 60 Literaturzitate gebracht, die bis 1958 einschließlich umfassen.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 1715—1721. S. ECKHARD

Gaschromatographie. D. H. DESTY und C. L. A. HARBOURN[1] empfehlen ein *festes anionisches Haushaltwaschmittel mit etwa 17% Alkylarylsulfonat als Säulenmaterial* (ohne Trägersubstanz) für die Gaschromatographie. Die Einflüsse der Strömungsgeschwindigkeit und der Korngröße auf die Säulenwirksamkeit werden

bei 134° C untersucht. Die optimalen Bedingungen für spezifische Trennungen werden ausführlich diskutiert. Es werden Retentionsvolumina zahlreicher *Kohlenwasserstoffe* und *Schwefelverbindungen* bei 245° C Arbeitstemperatur mitgeteilt. Die Anwendung wird vor allem für hohe Temperaturen empfohlen, wobei lange Säulen hoher Wirksamkeit bei geringem Druckabfall hergestellt werden können.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1965—1970 (1959). The British Petroleum Co., Ltd., Sunbury-on-Thames, Middlesex (England). D. JENTZSCH

P. KRATZ, H. JACOBS und B. M. MITZNER[1] beschreiben *einen Probensammler für die Gaschromatographie, der durch Anlagen eines hochgespannten Stromes nach dem Cottrell-Prinzip die Bildung von Nebeln verhindert* (Abb. 1). Die Anordnug ist erfolgreich beim Studium der *Chinoline* und ihrer *Isomeren*, der *Terpenalkohole (Nerol, Geraniol, Citronellol)* und der *substituierten Cyclohexylderivate* angewendet worden. Die Dimensionen des Sammlers sind nicht kritisch, es wird mit inneren Durchmessern von 5—20 mm gearbeitet. Die äußere Spule (FTC-40 Verbrennungsspule, hergestellt von F. & B. Mfg. Co., Chicago, Ill.) wird von 6 V gespeist.

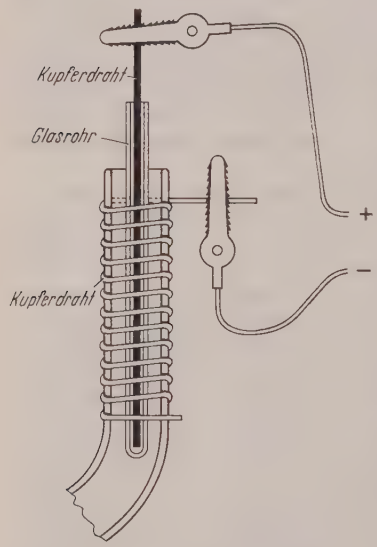

Abb. 1. Elektrodenanordnung im Probensammler nach KRATZ und Mitarb.

[1] Analyst **84**, 671—672 (1959). Instrumental Analysis Lab., van Ameringen-Haebler Inc., Rose Lane, Union Beach, N. J. (USA). D. JENTZSCH

Für das Arbeiten mit radioaktiven Stoffen beschreiben N. I. GUSEV, P. N. PALEJ, I. G. SENTJURIN und I. S. SKLJARENKO[1] an Hand von zahlreichen Abbildungen hermetisch abgeschlossene Boxen, welche gestatten, radioaktive Substanzen, Glasgeräte und kleine Apparate von einer Box in die andere zu übertragen, ohne daß die Gefahr besteht, die Hände und die Laboratoriumsluft radioaktiv zu verseuchen.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 606—611 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. H. NIESWAND

Elektrophorese. W. BOCKEMÜLLER[1] hat frühere Messungen[2] zur *Zonenelektrophorese in Agar-Gel* durch Angabe einer interferometrischen Methode zur *Darstellung des Konzentrationsverlaufs als Funktion des Wanderweges* als Photogramm ergänzt. Verwendet wird der von H. SVENSSON[3] eingeführte Gitterspalt mit der wesentlichen Ergänzung, daß der Lichtstrahl (Na-Licht) vor Eintritt in die Doppel-Elektrolysekammer (reines Agar-Gel mit Elektrophoresezonen) mittels Prisma gespreizt wird, so daß die Einstellung des Strahlenbündels auf die Zonen wesentlich erleichtert ist. Die Spreizung wird bei Austritt aus der Doppelkammer wieder rückgängig gemacht (2. Prisma), das austretende Strahlenbündel schließlich auf einer Mattscheibe (in doppelter Vergrößerung) abgebildet. Prinzip der Methode, Elektrophoresezelle und ihre Füllung, sowie erste Versuchsergebnisse an

NaJ, *Chinolinjodäthylat*, *Rinderserum-Albumin*, *Natriumacetat*, von *undecylsaurem Natrium* und *Natriumoleat* in verschiedenen Pufferlösungen sind eingehend erörtert.

[1] Z. Naturforsch. **13** b, 772—783 (1958). Georg Speyer-Haus, Frankfurt a. M. — [2] Bockemüller, W., u. A. Oerter: Naturwissenschaften **43**, 398 (1956); vgl. diese Z. **156**, 120 (1957). — [3] Acta chem. scand. **5**, 1301 (1951). K. Cruse

Polarographie. In einer sehr ausführlichen Arbeit haben M. T. Kelley, H. C. Jones und D. J. Fisher[1] einen *Polarographen* beschrieben, *mit dem eine automatische Eliminierung des Meßzellenwiderstandes gelingt*, so daß auch bei *Messungen in organischen Medien* bei einem Zellwiderstand von 20 Megohm keinerlei Verzerrung des Polarogramms mehr eintritt. Mit dem Gerät kann auch derivative Polarographie ausgeführt werden. Im Prinzip wird bei kontrolliertem Potential gearbeitet, d. h. die linear steigende Polarisationsspannung wird, automatisch und über einen Verstärker gegen die gesättigte Kalomelelektrode kontrolliert, der Tropfelektrode aufgezwungen, deren Potential damit vom Spannungsabfall in der Meßzelle völlig unabhängig ist. Einzelheiten der Konstruktion der Geräteteile und ihre Funktionen müssen im Original nachgelesen werden. Beispiele der Polarogramme mit diesem Gerät sind vor allem für Cd-Lösungen angeführt. Auch auf Anwendungsgebiete dieses neuen Geräts wird eingegangen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1475—1485 (1959). Oak Ridge Nat. Lab., Tenn. (USA). K. Cruse

Einen neuen Adsorptionsindicator für argentometrische Titrationen stellt nach J. de Oliveira Meditsch[1] das Carotinoid *Bixin* dar, welches durch Extraktion des Samens von Bixa orellana mit Äthanol gewonnen werden kann. Werden 0,1 m Lösungen von KJ oder KSCN mit 0,1 m Silbernitratlösung titriert und wird 1 ml einer orangegefärbten 0,1%igen Lösung von Bixin in Äthanol zugegeben, so tritt beim Endpunkt ein scharfer Umschlag nach Rosa auf.

[1] Chemist-Analyst **48**, 90 (1959). Escola de Engenharis, Porto Alegre, R. G. S. (Brasilien). G. Denk

Isatinoxim als Reagens. Frisch hergestellt (Schmelzp. 206—208°C) ergibt Isatinoxim nach L. S. Malowan[1] folgende Niederschläge: Mit *Co* dunkelgrün, mit *Cd* orange, mit *Cu* grün, mit *Ni* dunkeltrüb, mit *U* klar gelb, mit *Ce* orange, mit *Pb* gelb, mit *Ag* rötlichgelb und mit *Hg* gelb. — Zu 0,5 ml des gelösten Salzes werden je 2 Tr. 5%iges Ammoniak und Isatinoxim (in Alkohol gelöst) gegeben. Diese Methode eignet sich auch gut zum Tüpfeltest nach Feigl.

[1] Ciencia (Mexico) **19**, 119 (1959). Lab. Quím. Biol. Univ. Panamà. Irmgard Pfitzer

Eine rechnerische Methode zur Analyse von Systemen, die wasserfreie Salze enthalten, beschreibt N. K. Voskresenskaja[1]. Auf Grund von bekannten Ionenradien und Gitterenergien in Kristallen werden die Reversibilität von Austauscherreaktionen in Salzen und die Reaktionswärmen bestimmt. Es wird festgestellt, daß zwischen der Polarität einzelner Bestandteile im Phasengemenge und den Liquidus-Kurven gewisse Beziehungen bestehen. Die für analytische Aussagen notwendige Berechnung der thermodynamischen Aktivität wird nach der Gleichung von Schröder durchgeführt.

[1] Chem. Zvesti **13**, 686—698 (1959) [Russisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. allg. u. anorg. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. O. Gautsch

II. Analyse anorganischer Stoffe

Coulometrische Titration von Kupfer(II) mit elektrolytisch erzeugtem Zinn(II). J. J. Lingane[1] hat in Fortführung der Untersuchungen zur „coulometrischen Jodometrie" von I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti[2] die direkte Titration von Cu^{II} nach dieser Methode beschrieben. Gearbeitet wird an einer 10 cm^2 großen kathodisch vorpolarisierten Platinelektrode in einer 4 m Natriumbromidlösung, die 0,2 m ist an Zinn(IV)-chlorid und Salzsäure, bei konstantem Strom mit Stromdichten zwischen 5 und 80 mA/cm^2 (100%ige Sn-Reduktion zu Sn^{II}) bei 55—60° C. Der gegen eine Kalomelelektrode gemessene Potentialverlauf an der Platinelektrode zeigt, daß bei Cu^{II}-Überschuß die Einstellung des Gleichgewichtspotentials schnell (wenige Sekunden), am Äquivalenzpunkt aber erst in etwa 2 min erreicht wird. Das Gleichgewichtsnormalpotential für Sn^{IV}/Sn^{II} liegt in dieser Lösung bei −0,017 V gegenüber +0,442 V für Cu^{II}/Cu^{I} (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Es sinkt mit Anstieg der Cu-Konzentration auf das Zehnfache um 24 mV. Wird unter Sauerstoffabschluß (mit Stickstoff) gearbeitet, so kann der Wendepunkt der Titrationskurve als Äquivalenzpunkt verwendet werden. Bei direkt angeschlossenen weiteren Titrationen in der gleichen Lösung muß ein geringer Cu^{I}-Überschuß zuvor oxydiert werden. Der Fehler der Analyse liegt dann bei Titration von 1,5—33 mg Cu in 75—90 ml bei im Mittel ±0,3%. Die Methode hat den besonderen Vorteil, daß die Gegenwart von Zn, Sn, Pb, Ni, Mn, Co, Al, Ag und Hg ohne Einfluß auf das Analysenergebnis ist. Eisen stört nur als Fe^{III}-Ion. 3wertiges Au wird bei der Titration quantitativ mit erfaßt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 227—232 (1959). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 17, 155 (1959); vgl. diese Z. **174**, 367 (1960). K. Cruse

Die elektroanalytische Bestimmung von Silber und Quecksilber neben Kupfer mit Verwendung von ÄDTA hat H. Hayakawa[1] untersucht und festgestellt, daß sich Silber bis zu 108 mg neben über 600 mg Kupfer quantitativ aus einer Lösung mit dem 2fachen Gehalt an ÄDTA abscheiden läßt, wenn bei 50° C mit einer Badspannung von 1,2 −2 V elektrolysiert wird und wenn der p_H-Wert mit Natriumhydroxyd auf 9—10 eingestellt ist. Zur Abscheidung von Quecksilber werden als optimale Bedingungen angegeben: Zugabe einer 3—4fach molaren Menge ÄDTA, Einstellen des p_H-Wertes mit Natriumcarbonatlösung auf 3—5 und Elektrolyse an der versilberten Platinkathode bei Raumtemperatur mit 2—3 V Badspannung. 60—120 mg Quecksilber werden dann auch neben 150 mg Kupfer (höchstens 190 mg) quantitativ abgeschieden. Bei größeren Cu-Gehalten wird Cu mit abgeschieden. Das Quecksilber kann nach Waschen mit Wasser, Aceton und Äther nach dem Trocknen an der Kathode gewogen werden.

[1] Jap. Analyst 8, 487—491 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kobe (Japan). K. Cruse

Magnesium bestimmen V. M. Babenišev und A. I. Blesnova[1] durch amperometrische Fällungstitration mit Ammoniumhexacyanoferrat(II) in 50%iger alkoholischer Lösung bei p_H 6—9 und einer angelegten Spannung von 0,7 V. Als Elektrode dient eine rotierende Platinelektrode von 8 mm Länge und 0,5 mm ⌀ (700 U/min). Gegenelektrode ist die gesätt. Kalomelelektrode. Es stören Überschüsse von Na, K, Fe^{III}, Cu, Mn^{II} und Zn. Geringere Mengen dieser Ionen beeinträchtigen die Genauigkeit der Bestimmung dagegen nicht. *Zur Bestimmung von Magnesium in Legierungen* löst man 0,15—0,17 g Probe (100—150 mg Mg enthaltend) in 5 ml Salzsäure (1:1) und füllt auf 250 ml auf. 10 ml dieser Lösung werden mit 25 ml

96%igem Alkohol versetzt und mit Wasser auf 50 ml verdünnt. Diese Lösung wird bei p_H 7—8 mit 0,01 m $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$-Lösung unter den angegebenen Bedingungen titriert.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 682—685 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Industrie-Inst., Kuibyschev (UdSSR). H. Wunderlich

Cadmium kann nach A. I. Lazarev und V. I. Lazareva[1] als Jodokomplex mit Rhodamin B von der Zusammensetzung $[CdJ_4](C_{28}H_{31}O_3N_2)_2$ colorimetrisch bestimmt werden. Cu^{2+}, Bi, Sb, Hg^{2+} können als Diäthyldithiocarbaminate durch Extraktion mit CCl_4 und Reextraktion mit 1 n Salzsäure von Cd getrennt werden. Fe^{3+} muß mit Ascorbinsäure reduziert werden, Zn, Co und Ni stören in Mengen über 10 mg. — *Arbeitsweise.* 0,5 g *Mangan* oder *Aluminium löst* man in Salzsäure unter Zusatz von 1 ml Salpetersäure und dampft fast bis zur Trockne ein. Man nimmt mit 20 ml Wasser auf, gibt 5 ml 20%iger Natriumcitratlösung und 20 ml Wasser dazu und macht mit Ammoniak neutral oder schwach alkalisch gegen Kongopapier. Dann gibt man 5 ml 0,5%ige wäßrige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung dazu und extrahiert mit 10 ml CCl_4. Man wiederholt die Extraktion mit 2 ml Carbaminatlösung und 5 ml CCl_4, wäscht die Tetraschichten mit 10 ml Wasser, reextrahiert das Cd 2mal mit je 10 ml 1 n Salzsäure und dampft die salzsauren Lösungen zur Trockne ein. Man nimmt mit 2 ml 3,6 n Schwefelsäure auf, verdünnt mit 10 ml Wasser, gibt 2 ml Rhodamin B-Lösung sowie 2,5 ml 1 n KJ-Lösung zu und füllt auf 25 ml auf. Ist Fe^{3+} zugegen, gibt man vor dem Rhodaminzusatz 1 ml 2%iger Ascorbinsäurelösung dazu. Nach 10 min colorimetriert man in einer 50 mm-Küvette bei 580 nm. Zur *Cd-Bestimmung in metallischem Chrom* nimmt man 0,25 g Einwaage, in Leitungswasser 50 ml. Bei der *Bestimmung in* WO_3 macht man die Lösung gegen Phenolphthalein alkalisch, da sich sonst in saurer Lösung das Wolframdiäthyldithiocarbaminat bildet. Die Empfindlichkeit beträgt 0,08 μg/ml.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 783—786 (1959) [Russisch]. Industrieinst. Kuibyschev (UdSSR). H. Nieswand

Aluminium und Gallium lassen sich nach B. A. Cooney und J. H. Saylor[1] polarographisch nebeneinander bestimmen, wenn sie als Chelate mit *Superchrom-Garnet-Y (Na-Salz von 5'-Sulfo-2,4,2'-trihydroxyazobenzol)* bei p_H 5,53 in Acetatpufferlösung mit KCl-Zusatz (1 m) und Gelatine (0,008—0,018%, je nach Farbstoffgehalt) polarographiert werden. Im Polarogramm der zur Chelatbildung am besten 15 min auf 70° C erhitzten und mit Stickstoff von Sauerstoff befreiten Lösungen stehen dann zur Auswertung eine für beide Chelate gemeinsame Stufe bei $E_{1/2} = -0{,}54$ V und eine weitere Stufe bei $E_{1/2} = -1{,}05$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode zur Verfügung, deren Höhe bei Gehalten von $8 \cdot 10^{-6}$ bis $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ m an Ga nur dessen Konzentration linear proportional ist. Mit Hilfe von Eichkurven an Al- und Ga-Lösungen läßt sich Al oder Ga an der Stufe bei —0,54 V im Konzentrationsbereich $4 \cdot 10^{-6}$ bis $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ m auf 3—5% genau analysieren, das Ga an der Stufe bei —1,05 V auf 4% genau. Sind Al und Ga in der gleichen Lösung enthalten, so darf das Mengenverhältnis Al : Ga = 5 : 1 nicht überschritten sein. Die Analyse gelingt dann bei Bestimmung des Al-Gehaltes durch Bestimmen der Stufenhöhendifferenz mit Hilfe von Eichkurven für die reinen Komponenten auf ± 6% genau, während der Ga-Gehalt dann mit einem mittleren Fehler von ± 7,8% behaftet ist. Auch *Aluminiumlegierungen* sind nach dieser Methode analysierbar, wenn einerseits ohne Rücksicht auf den relativ sehr geringen Ga-Gehalt allein auf Al polarographiert und in einer zweiten Probe das Galliumchlorid mit Äther extrahiert und der Extrakt zusammen mit Wasser abgedunstet auf Ga untersucht

wird. Der Fehler liegt dann bei $\pm 8\%$. Ist auch *Indium* zugegen und ist ein 3facher Überschuß an Superchrom-Garnet-Y zugefügt, so kann auch der Indiumgehalt aus einer zusätzlichen Stufe bei −0,64 V neben dem des Al und Ga bestimmt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 276–282 (1959). Duke Univ. Durham, N.C. (USA). K. Cruse

Scandium. I. M. Korenman, V. P. Gunina und L. K. Trifonova[1] untersuchen einige Hydroxyanthrachinone und 1,1′-Dihydroxyazofarbstoffe auf ihre Farbreaktionen mit Sc^{3+}. Die Ergebnisse gehen aus der Tabelle hervor:

Tabelle

Reagens	pH	Farbe der Lösung		Störende Ionen	Grenzkonz.
		Blindprobe	mit Sc		
Alizarin S	1–5	gelb	rot		1: 300000
Chinizarin	4	gelb	orange		1: 200000
Chinizarin	5–8	gelb	violett		1: 300000
Chinizarin	9–11	gelb	violett		1: 300000
Purpurin	1	gelb	rot		1: 40000
Purpurin	2–5	gelb	rot		1: 500000
Purpurin	6–7	rosa	rot		1: 500000
Purpurin	8	rosa	rot		1: 80000
Anthracenblau WR	3–5	orange	violett		1: 300000
	6	rotviolett	violett		1: 200000
	7–9	rotviolett	violett		1: 80000
Metachromolivbraun	2–4	gelb	rosa	Th, La	1: 150000
	5–8	gelb	rosa	Th, La, Y	1: 300000
Saures Chromoliv G	1–2	gelb	rosa	Th	1: 80000
	3–4	gelb	rosa	Th, Ce, Y, Al	1: 300000
	5–9	gelb	rosa	Th, La, Ce, Y, Al	1: 150000
Saures Chromdunkelgrün S	2	violett	blau	Th	1: 10000
	3–5	violett	blau	Th	1: 200000
	6–7	violett	blau	Th, Y	1: 300000
Saures Monochromblau Z	7–8	violett	rosa	Th, La, Ce, V, Al	1:1000000
Saures Chromschwarz S	4	gelb	rot	Th, La, Y	1: 10000
	5	gelb	rot	Th, La, Y	1: 80000
	6	gelb	rot	La, Ce, Y	1: 150000
	7–9	gelb	rot	La, Ce, Y	1:1000000
Saures Chromblauschwarz K	1	rot	rot-violett		1: 10000
	2–5	rot	rot-violett		1: 150000
	6–7	violett	rot-violett	La, Y, Al	1: 200000
Saures Monochromgrün S	3	violett	blau	Th	1: 80000
	4–5	violett	blau	Th	1: 150000
	6–9	violett	blau		1: 200000

Allgemeine Arbeitsweise: Zu 0,2 ml der Sc-Lösung gibt man 0,1 ml Pufferlösung vom entsprechenden p_H-Wert und 0,1 ml 0,1%iger wäßriger oder alkoholischer Reagenslösung.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 547—549 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus. fass.) Staatl. Lobačevskij-Univ. Gorki (UdSSR). H. Nieswand

Cer bestimmen N. Jordanov und C. Daiev[1] *photometrisch mit Hilfe von 3,3'-Dimethylbenzidin.* Das normale Redoxpotential dieses Reagenses $E_0 = +0{,}873$ V und das des Ce $E_0 = +1{,}600$ V berechtigen zu der Annahme, daß sich die farblose Reduktionsform des o-Tolidins quantitativ in die gelbe Oxydationsform umwandelt. Zur Cerbestimmung muß dieses erst von den anderen Elementen zusammen mit den Seltenen Erden als Oxalat abgetrennt werden, wobei sich die Verwendung von Lanthan als Kollektor als besonders günstig erweist. Eine derartige Bestimmung ist etwa 20mal empfindlicher als die Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd und 50mal empfindlicher als die Reaktion, bei der die gelbe Farbe der Cer(IV)-ionen ausgenutzt wird; eine p_H-Änderung im Bereich 0—4 hat keinen Einfluß auf die Empfindlichkeit der Bestimmung. Thorium und die übrigen Elemente der Seltenen-Erd-Gruppe stören nicht, über die Vermeidung des störenden Einflusses von Eisen, Mangan und Titan sowie die Anwendbarkeit der Methode auf die Cerbestimmung in Mineralien usw. wird später berichtet werden. — *Ausführung.* Man fügt zu der cerhaltigen Lösung 1 ml Lanthannitratlösung (12 mg La/ml), verdünnt mit Wasser auf 7—8 ml und fällt mit dem gleichen Volumen kaltgesätt. Oxalsäure, läßt den Niederschlag über Nacht absitzen, filtriert, trocknet und glüht den erhaltenen Lanthan- und Ceroxydniederschlag bei 800—900° C. Dann löst man den Niederschlag mit 10 bis 12 Tr. heißer konz. Schwefelsäure und erhält so gelbes wasserfreies $Ce(SO_4)_2$, das in konz. Schwefelsäure nicht löslich ist. Dann bringt man 1 ml 0,05%ige o-Tolidinlösung in 10%iger Schwefelsäure ein, verdünnt auf 100 ml und photometriert bei Blaufilter mit 410 nm Durchlässigkeitsschwerpunkt.

[1] C. R. Acad. bulgare Sci. **12**, 149—152 (1959). Univ. Sofia (Bulgarien). Liselott Johannsen

Die Bestimmung von Ytterbium neben großen Mengen Erbium führen J. P. Gochstein und G. A. Kutyreva[1] mit Hilfe der oscillographischen Polarographie durch. Als Leitsalzlösung dient eine 0,1 n Ammoniumchloridlösung, welche durch Ammoniakzugabe auf p_H 4 eingestellt wird. Das Halbstufenpotential für Yb liegt bei $-1{,}415$ V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Unter den angegebenen Arbeitsbedingungen ($U_- = -1{,}00$ V; $U_\sim = 0{,}744$ V; Tropfenabstand 1,15 sec) ergibt sich bis zu einem Konzentrationsverhältnis $Er/Yb = 200$ noch ein gut auswertbares Maximum, dessen Höhe proportional zur Yb-Konzentration ist. Bei größerem Erbiumüberschuß (bis zu 2500) läßt sich Ytterbium zwar auch noch bestimmen, doch weist das Polarogramm dann nur noch eine schwach ausgeprägte Stufe auf. Für die Bestimmung von Ytterbium in Erbiumoxyd werden 200—700 mg in 5 ml konz. Salzsäure gelöst und dann im Sandbad bis zur Feuchte eingeengt. Man nimmt mit Wasser auf, füllt in einen 10—20 ml Meßkolben und gibt Ammoniak und Ammoniumchlorid in dem Maße zu, daß die Lösung nach Auffüllung 0.1 n an NH_4Cl ist und der p_H-Wert 4 beträgt. Diese Lösung wird unter den angegebenen Bedingungen polarographiert. Die Genauigkeit der Analyse beträgt etwa $\pm 10\%$. Bei Gehalten über 0,1% Yb ergibt sich gute Übereinstimmung mit den röntgenspektrographisch gefundenen Werten, während die Empfindlichkeit der Methode etwa eine Zehnerpotenz größer ist.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 691—695 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. H. Wunderlich

Thorium. W. J. Ross und J. C. White[1] beschreiben die *Extraktion und Bestimmung von Thorium*, z.B. aus mit Schwefelsäure ausgelaugtem *Monazitsand*, mit *Tri-n-octylphosphinoxyd in Cyclohexan*. Das Sulfat und Phosphat müssen durch 1 m Salpetersäure und genügend Natriumnitrat verdünnt werden, die höchst zulässige Sulfatkonzentration ist 0,5 m, höchste Phosphatkonzentration 0,06 m. Nach der Rückextraktion mit 0,3 m Schwefelsäure wird Thorium colorimetrisch bestimmt. Ce^{III}, Y und La sowie die Ionen der anderen 3-wertigen Seltenen Erden werden nicht mitextrahiert. Jedoch werden außer Th auch Cr^{VI}, U^{IV} und Zr durch Tri-n-octylphosphinoxyd extrahiert. Zr kann mit 0,3 m Schwefelsäure aber nicht zurückextrahiert werden, U^{IV} kann durch Oxydation zu U^{VI} unschädlich gemacht werden, Cr^{VI} ist vor der Extraktion zu Cr^{III} zu reduzieren. Mit diesem Verfahren, das nur $^1/_4$ der Zeit der herkömmlichen Methode erfordert, können Thoriummengen von 0,01—5,8 mg/ml quantitativ bestimmt werden. — *Ausführung.* Eine saure Lösung, die < 20 mg Thorium enthält, wird mit 1 m Salpetersäure verdünnt, bis die Sulfat- und Phosphatkonzentration < 0,1 m ist. (Das Volumen soll nicht mehr als 50 ml betragen.) Dann fügt man Natriumnitrat zu, bis die Lösung 1 m daran ist, sowie 5 ml Tri-n-octylphosphinoxydlösung (0,1 m in Cyclohexan) und extrahiert 10 min lang. Einen aliquoten Teil der organischen Lösung gibt man zusammen mit 15 ml 0,3 m Schwefelsäure in ein anderes Extraktionsgefäß, trennt die Phasen nach 10 min und dampft dann einen Teil der wäßrigen Lösung, der < 100 μg Th enthält, in einem 50 ml-Becherglas zur Trockne ein, löst darauf den Rückstand in 0,30 ml konz. Salzsäure und spült die Lösung mit Wasser in einen 10 ml-Kolben, der 1,0 ml (0,1%ige wäßrige) o-2-Hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo-benzol-arsonsäurelösung enthält. Man mißt die Absorption jeder Lösungsprobe bei 545 nm gegen eine Bezugslösung, die durch Verdünnen von 0,3 ml Salzsäure und 1,0 ml Thorinlösung mit Wasser auf 10 ml hergestellt wird.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1847—1850 (1959). Nat. Lab. Oak Ridge, Tenn. (USA).
Liselott Johannsen

Uran kann nach V. G. Gorjušina und T. A. Arčakova[1] nach *Fällung als Arsenat* jodometrisch bestimmt werden. Viele störende Elemente werden mit ÄDTA, Ti wird mit H_2O_2 und Zr mit Tetrafluoroborat gebunden. — *Analysengang.* Zur schwach salzsauren Uranlösung gibt man die entsprechende Menge 15%iger ÄDTA-Lösung und noch 2—4 ml Überschuß. Ti wird gegebenenfalls mit 3 ml Perhydrol, Zr mit 1 ml Tetrafluoroborsäure maskiert. Dann versetzt man mit 10 ml 20%iger Natriumarsenatlösung sowie 15 ml Essigsäure und bringt mit 50%iger Ammoniumacetatlösung gegen Kongopapier auf etwa p_H 3. Man erhitzt im Wasserbad bis zum Erscheinen eines weißen feinkristallinen Niederschlages, den man nach Abkühlung filtriert und mit 1%iger Ammoniumnitratlösung wäscht. Man löst den Niederschlag in 60—70 ml 1:3 verd. Salzsäure, gibt 10 ml 30%ige KJ-Lösung dazu und titriert nach 30 min mit 0,025 n Thiosulfatlösung. 1 ml dieser Lösung entspricht 2,98 mg U. Der maximale Fehler beträgt etwa $\pm 2\%$.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 789—790 (1959) [Russisch]. Staatl. Wiss. Forschungsinst. f. Seltene Metalle.
H. Nieswand

G. W. C. Milner und J. H. Nunn[1] haben eingehend die *Anwendbarkeit der square-wave-Polarographie auf die Uranbestimmung in verschiedenen Mineralsäuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure* und *Perchlorsäure)* sowie in *sauren Tartratlösungen* (mit den gleichen Mineralsäuren versetzte Tartratlösungen) als Grundelektrolyt untersucht und dabei als beste Methode zur *Analyse von Mineralien* folgende *Vorschrift* angegeben: 100 mg der fein gemahlenen Probe werden gut mit

0,8 g reinem Natriumperoxyd vermischt, im Platintiegel mit 0,2 g Natriumperoxyd überschichtet, 20 min bei 480° C gesintert. Die Masse wird dann in wenig Wasser aufgenommen und nach Zusatz von 10 ml konz. Salzsäure zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird mit Infrarot abgedampft und noch 20 min auf der Heizplatte entwässert. Die Salze werden dann mit 20 ml konz. Salzsäure in der Siedehitze gelöst, man verdünnt auf das Doppelte und filtriert (WHATMAN Nr. 40) die Kieselsäure ab. Filtrat und Waschwasser werden zu 100 ml ergänzt. 5 ml dieser Lösung werden mit 1 ml 10 n bleifreier Perchlorsäurelösung abgeraucht, nach Aufnehmen in Wasser zum 2. Mal abgeraucht, dann mit 0,5 ml Tartratlösung (6 g Natriumtartrat + 0,15 g Natriumchlorid/50 ml) versetzt und auf 5 ml aufgefüllt. Nach Durchmischen und Befreien vom gelösten Sauerstoff wird von −0,1 bis −0,6 V gegen die Quecksilberbodenelektrode polarographiert. Ausgewertet wird die Spitzenhöhe bei $E^1/_2 = -0{,}23$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode, deren Höhe bei 0,6—50 μg/ml proportional zur Konzentration wächst. *Wismut* und *Blei* sind nach dieser Vorschrift neben Uran direkt bestimmbar, auch die Spitzen für Cu und Fe^{III} sind vollkommen getrennt. Die Auswertung wird auch nicht durch Anwesenheit von Zn, Ni, Cd, In, Co oder Mn gestört, wohl aber durch Mo und V, sowie durch größere Mengen Cr. Die Analysen einer Reihe von Mineralien stehen in guter Übereinstimmung mit Analysen nach anderen Methoden, bei denen stets vorgelagerte Trennungen erforderlich sind.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 266—275 (1959). Atomic Energy Res. Establ., Harwell, Didcot (England). K. CRUSE

Thallium. *Die turbidimetrische Bestimmung von einwertigem Thallium* kann nach G. S. DESHMUKH, S. V. TATWAWADI und M. S. VAIKUNTAM[1] durch Umsetzung mit seleniger Säure erfolgen, die zu einem roten Selensol reduziert wird. Die Lösung des Thalliumsalzes wird mit einem Überschuß von seleniger Säure und mit so viel Salzsäure versetzt, daß sie 4—6 n daran ist. Dann werden 5 ml 1%ige Gelatinelösung als Schutzkolloid zugegeben. Nach dem Verdünnen auf 10 ml kann die Konzentration des Selens durch Messung der Lichtabsorption zwischen 490 und 550 nm ermittelt werden. Die günstigste Arbeitstemperatur liegt bei 40—60° C. 1—2 ppm Tl können mit einer Genauigkeit von 2% bestimmt werden. Die Eichkurve wird mit Lösungen bekannten Gehalts aufgenommen. — Mit der Methode kann umgekehrt auch Selen bestimmt werden.

[1] Current Sci. **28**, 402—403 (1959). Univ. Banaras (Indien). G. DENK

Thallium(III)-salze können nach A. I. BUSEV und V. G. TIPCOVA[1] in saurer Lösung in Gegenwart von KJ mit Diantipyrylmethan oder Diantipyrylpropylmethan als $C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot HTlJ_4$ bzw. $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HTlJ_4$ gefällt werden. Beide Verbindungen können mit Benzol extrahiert werden, die Farbe der Lösungen folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz bei 400—405 nm. Der molare Extinktionskoeffizient beträgt in diesem Gebiet 12000. Die Bestimmung kann auch in Gegenwart von Fe, Bi, Cu, Zn, Pb, Cd, Ga und In durchgeführt werden, wenn ÄDTA zugegeben wird. — *Arbeitsweise. 1. Bestimmung von Tl^{III}-Verbindungen.* Die Lösung, die 10—200 μg Tl^{3+} enthalten soll, wird mit 2—3 ml 0,1%iger KJ-Lösung, 1—2 ml 0,05%iger Lösung von Diantipyrylpropylmethan in 1:10 verd. Essigsäure (oder 0,1%iger Diantipyrylmethanlösung) und 1 ml 1 n Schwefelsäure versetzt. Das Volumen der Lösung soll dann etwa 10 ml betragen. Dann extrahiert man mit 10 ml Benzol und photometriert bei 400 nm. Es lassen sich noch 0,3 μg Tl/ml bestimmen. — *2. Bestimmung von Tl^{I}-Verbindungen.* Man oxydiert mit 2—3 ml Bromwasser, verkocht den Bromüberschuß und verfährt weiter wie oben. — *3. Bestimmung in*

Gegenwart von Fe^{3+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}. Zur Lösung gibt man einige Milliliter 5%iger ÄDTA-Lösung und macht schwach ammoniakalisch Entsteht hierbei ein Niederschlag oder eine Trübung, fehlt es noch an ÄDTA-Lösung. Man gibt dann die Reagentien wie oben zu, bringt mit 2 n Essigsäure auf $p_H \sim 3$, extrahiert und colorimetriert wie oben. Zn, In, Ga, Pb und bis zu 200fache Überschüsse an Cd stören nicht. Die Bestimmung wird auch in Gegenwart von ÄDTA von Hg^{2+} gestört.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 550—555 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Lomonosov-Univ. Moskau (UdSSR). H. Nieswand

Den Beweis für das Vorliegen einer einheitlichen Verbindung von Si_2O_3 in den dünnen Schichten, die man beim Aufdampfen von SiO bei verschiedenen Sauerstoffdrucken erhält, erbringen E. Cremer, A. Faessler und H. Krämer[1] röntgenspektrographisch durch die Untersuchung des K_α-Dubletts des Siliciums. Mit einem fokussierenden Hochvakuumspektrographen großer Dispersion (Fluorescenzerregung) werden die K_α-Dubletts von elementarem Si, von SiO_2 und von Aufdampfschichten der Zusammensetzung $Si:O = 1:1{,}5$ mehrfach aufgenommen. Die Wellenlängenbestimmung erfolgt relativ zu Co K_α IV. Ordnung mit einer Meßgenauigkeit von $\pm$0,06 XE. Die Aufdampfschichten ergeben ein normales Dublett, wodurch das Vorliegen von nur gleichartig gebundenen Si-Atomen bewiesen ist. Andernfalls müßten mehr als 2 Linien oder verwaschene Strukturen wie beim technischen SiO auftreten. Das Dublett ist wie das des SiO_2 gegenüber dem Si zur kurzwelligen Seite verschoben, aber nur um 2,25 XE oder 0,55 eV gegen 2,44 XE oder 0,60 eV beim SiO_2.

[1] Naturwissenschaften **46**, 377 (1959). Univ. Innsbruck und München.
E. Bankmann

Titan und Niob lassen sich nach D. I. Kurbatov[1] polarographisch nebeneinander bestimmen, wenn Pyrophosphorsäure (D 1,85) als Grundelektrolyt verwendet wird. Die Halbstufenpotentiale betragen $-0{,}145$ V für Titan und $-0{,}520$ V für Niob (gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Die Grenzströme für Titan und Niob, sowohl einzeln als auch nebeneinander, sind (bis zu Nb:Ti = 20) proportional der Konzentration (1—50 mMol/l) in der Lösung. — Die Oxyde bzw. das Oxydgemisch der beiden Elemente werden durch eine Kaliumhydrogensulfatschmelze aufgeschlossen. Aus der daraus erhaltenen schwefelsauren Lösung werden durch Ammoniakzugabe die Hydroxyde ausgefällt, abfiltriert und nach Waschen in Pyrophosphorsäure (D 1,85) gelöst. Die so erhaltenen Lösungen ergeben klare Polarogramme und sind über Monate haltbar.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 743—744 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Inst., Akad. Wiss. UdSSR, Sverdlovsk. H. Wunderlich

Eine indirekte Methode zur maßanalytischen Bestimmung von Zirkonium und Hafnium im Gemisch ihrer Oxyde beschreibt L. J. Ottendorfer[1]. Man fällt die beiden Elemente in der üblichen Weise mit *Mandelsäure* oder *p-Brommandelsäure*. Eine selektive Zirkoniumbestimmung gelingt in der ÄDTA-haltigen Lösung der Oxyde, wenn man mit *Thoriumnitratlösung* in Anwesenheit von Xylenolorange als Indicator zurücktitriert. Der Hafniumgehalt ergibt sich dann aus der Differenz auf 100%. — *Ausführung.* 0,15 g des Gemisches von Zirkonium- und Hafniumdioxyd, das durch Abtrennung von anderen Elementen mittels Mandelsäure oder p-Brommandelsäure und anschließendes Glühen erhalten wurde, werden in einem Platintiegel mit 1 g Natriumpyrosulfat aufgeschlossen. Während des Aufschlusses wird in kleinen Portionen nochmals 1 g Natriumpyrosulfat zugegeben. Ohne zu erwärmen

wird die Schmelze in 25 ml 0,05 m ÄDTA-Lösung und 25 ml 1 m Salzsäure gelöst. Nach Entfernung des Tiegels wird der p_H-Wert auf 2,5—3,5 mit 10%iger Ammoniumacetatlösung eingestellt und die Lösung mit einer eingestellten Thoriumnitratlösung [27,6 g $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$ und einige Tropfen Salpetersäure in 1 l Wasser] bei Anwesenheit von Xylenolorange (0,2%ig wäßrige Lösung) titriert. — Für die Berechnung des Zirkoniumdioxydgehaltes gilt die Gleichung: Prozent $ZrO_2 = 29{,}71\ VM/w - 141{,}12$; worin w die Einwaage der Oxydmischung in Gramm, V das verbrauchte Volumen der ÄDTA-Lösung und M deren Molarität sind.

[1] Chemist-Analyst **48**, 97 u. 105 (1959). Univ. Wien (Österreich). R. Ellmer

Die Bestimmung von Zirkonium neben Niob und Tantal untersuchen A. V. Vinogradov und V. S. Špinel[1] radiometrisch mit Hilfe der radioaktiven Isotope ^{182}Ta und ^{95}Nb. Es wird festgestellt, daß in Gegenwart von H_2O_2 ein Teil des Tantals im Zirkoniumphosphat mitgefällt wird, während der größte Teil Nb in Lösung bleibt. Die Mitfällung von Nb ist abhängig von der Zr-Menge. Kleine Mengen Zr (2,88 mg) können so von wenig Nb getrennt werden. Bei der Zr-Fällung mit Oxychinolin können kleinere Mengen Zr quantitativ neben Nb und Ta bestimmt werden, da etwas Ta zwar mitfällt, aber die volumetrische Bestimmung des Zr-Oxinats nicht stört.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1067—1068 (1959) [Russisch]. H. Nieswand

Zur elektrolytischen Bestimmung von Wismut und Blei hat H. Hayakawa[1]. folgende *Vorschrift* angegeben: Die Lösung wird mit der 2fach molaren Menge ÄDTA gegenüber Hydroxylaminhydrochlorid (oder Hydrazinhydrochlorid) und Wismut versetzt, auf einen p_H-Wert 3,5—5,5 eingestellt und mit 1,2 V bei 60° C elektrolysiert. 50—100 mg Bi werden mit einem Fehler von 0,1—0,2 mg abgeschieden. Auch *Blei* läßt sich quantitativ kathodisch abscheiden, wenn die Lösung mit der 2fach molaren Menge ÄDTA *gegenüber* Hydroxylaminhydrochlorid (oder Hydrazinhydrochlorid) und Blei versetzt und auf den p_H-Wert 6—7 eingestellt ist. Man elektrolysiert dann am besten mit 2,5—4 V Badspannung bei höchstens 40° C. Die Kathode muß rasch gewaschen und getrocknet werden. 60—120 mg Pb werden quantitativ erfaßt. Der Fehler liegt bei 0,1—0,3 mg und steigt bei höheren Pb-Mengen.

[1] Jap. Analyst **8**, 449—452 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kobe (Japan). K. Cruse

Tantal. B. M. Dobkina und E. I. Petrova[1] haben das Bestimmungsverfahren von Tantal mit Pyrogallol in weinsäurehaltiger Lösung[2] in Gegenwart von Überschüssen an Niob und Titan überprüft. Auf Grund dieser Untersuchungen geben sie folgende Arbeitsweise an: 0,3—0,5 g der Probesubstanz schließt man mit 6 g Kaliumpyrosulfat auf, löst in 100 ml 10%iger Weinsäurelösung und füllt mit 0,1%iger Weinsäurelösung auf 250 ml auf. 2 ml dieser Lösung (die nicht älter als 3 Tage sein soll) versetzt man mit 0,5 ml 5%iger Ammoniumoxalatlösung und verdünnt mit Wasser auf 3 ml. Die Lösung soll dann 80 mg Weinsäure, 25 mg Ammoniumoxalat und 25 mg Kaliumpyrosulfat enthalten. Nach 30 min gibt man 5 ml 8 n Salzsäure und 2 ml Pyrogallollösung (20 g Pyrogallol in 75 ml Wasser gelöst, versetzt mit 10 ml 0,2 m $SnCl_2$-Lösung in konz. Salzsäure und auf 100 ml aufgefüllt) dazu und photometriert nach 10 min in einer 10 mm-Küvette bei 325 nm. Niob und Titan können aus der Urlösung nach der Rhodanid- bzw. Peroxydmethode bestimmt werden. Die optischen Dichten der Nb- und Ti-pyrogallolkomplexe werden vom Ergebnis der Ta-Bestimmung abgezogen, es entsprechen

1 mg Nb_2O_5 = 0,039, 1 mg TiO_2 = 0,04 Ta_2O_5. Bei Konzentrationen von 5—35 µg Ta_2O_5/ml gilt das Beersche Gesetz mit mittleren Abweichungen von ±3%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1064—1066 (1959) [Russisch]. Staatl. Wiss. Forschungsinst. f. Seltene Metalle (UdSSR). — [2] Marzys, A. E. O.: Analyst **80**, 194 (1955); vgl. diese Z. **148**, 227 (1955/56); Dinnin, J. I.: Analyt. Chemistry **25**, 1803 (1953); vgl. diese Z. **144**, 370 (1955). H. Nieswand

Fluorid. *Eine Bestimmungsmethode geringer Fluoridmengen durch amperometrische Titration an der rotierenden Aluminiumdrahtelektrode* bei —0,75 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode haben I. M. Kolthoff und C. J. Sambucetti[1] ausgearbeitet. — *Vorschrift.* An der mit 600 U/min rotierenden Al-Elektrode (0,15 cm²) wird zunächst in 50 ml destill. Wasser nach Zusatz von 1 ml 1 m Natriumacetatlösung und 0,5 ml Eisessig der Grundstrom bei Anlegen von —0,75 V gemessen. Dann wird eine Wasserprobe, mit den gleichen Zusätzen auf 50 ml aufgefüllt, 5 min mit Stickstoff durchperlt, die Al-Elektrode so eingesetzt, daß sie vom Stickstoffstrom nicht getroffen wird, das Potential angelegt und der Diffusionsstrom-Verlauf (anodisch) bis zur Konstanz verfolgt, was etwa 10 min benötigt. Der um den Grundstrom korrigierte Endwert ist der Fluoridkonzentration proportional und läßt sich aus der Eichkurve extrapolieren, die man anschließend mit Zusatz bekannter Fluoridmengen aufstellen kann. Es muß bei strömendem Stickstoff gearbeitet werden. Die Methode eignet sich vorzüglich zur Fluoridbestimmung in Wässern mit bis zu 6 ppm Fluorid ($3 \cdot 10^{-4}$ m). Der Fehler liegt für Gehalte von 2 ppm bei 3% und steigt für nur 0,2 ppm auf 10%. Auch höhere Gehalte von Phosphat und Sulfat sind ohne Einfluß auf das Analysenergebnis.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 233—245 (1959). Univ. Minneapolis, Minn. (USA). K. Cruse

Für die maßanalytische Fluoridbestimmung mit Thoriumnitratlösung und Alizarinrot S als Indicator empfehlen D. Patnaik, I. B. Mishra und K. K. Tripathy[1] eine Verbesserung. Bei der Methode von H. H. Willard und O. B. Winter[2] ist der Endpunkt der Titration (Farbwechsel von Gelb nach Rosa) schlecht zu erkennen, da der rote Komplex von der Thoriumfluoridfällung adsorbiert wird. Der Farbwechsel wird jedoch gut sichtbar, wenn die Fällung vor Erreichen des Endpunktes abfiltriert wird. Dazu muß entweder das ungefähre Volumen der 0,1 n Thoriumnitratlösung bekannt sein oder eine Vortitration bis zum Erreichen der roten Farbe ausgeführt werden. Bei der Haupttitration wird ein um 2—3 ml geringeres Volumen zur Fluoridlösung (p_H 2,9—3,4) gegeben, die Thoriumfluoridfällung abfiltriert und nach Zugabe des Indicators auf 1 Tr. genau zu Ende titriert.

[1] Current Sci. **28**, 328 (1959). Utkal Univ., Cuttack (Indien). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **5**, 7 (1933); vgl. diese Z. **96**, 213 (1934). R. Ellmer

Eine spektrophotometrische Eisen(III)-Bestimmung mit Acetylaceton haben T. Shigematsu und M. Tabushi[1] ausgearbeitet. Die Farbe der gebildeten Eisenkomplexe ist vom p_H-Wert der Lösung abhängig. In saurer Lösung bildet sich ein rosagefärbter Komplex folgender Zusammensetzung $[Fe(C_5H_7O_2)]^{2+}$, während sich in neutraler Lösung ein gelborange gefärbter Komplex $Fe(C_5H_7O_2)_3$ bildet. Die Bestimmung wird bei p_H 7 mit einer Acetylaceton-Konzentration von 0,3—0,5% in 20 ml Meßvolumen ausgeführt und gestattet eine Bestimmung von 0,5—10 µg Fe^{3+}/ml, wenn bei 440 nm gemessen wird. 2 mg Cu, Mn und 10 mg Co, Ni sowie U stören sehr.

[1] Jap. Analyst **8**, 710—714 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kyoto Univ. (Japan). H. Pohl

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Wasseruntersuchung. *Die Bestimmung von Ba, Ca und Mg und der Wasserhärte.* S. N. Mukherjee, P. K. Bhattacharjee und A. S. Bhattacharjee[1] haben in Fortsetzung früherer Untersuchungen[2] mit einem modifizierten Hochfrequenztitrimeter nach J. L. Hall[3] (Arbeitsfrequenz 6,475 MHz) Bariumionen mit Sulfat titriert und festgestellt, daß bei Titration in 50%igem Alkohol eine Genauigkeit von 0,8% erreicht wird, wenn die Konzentration der Lösung an *Barium* zwischen 0,8 und $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ m liegt. Wird mit Oxalat titriert, dann werden gut auswertbare Äquivalenzpunkte nur im Konzentrationsbereich 1 bis $3{,}3 \cdot 10^{-3}$ m erhalten. Wird in gleicher Weise *Ca* titriert, so wird für 1,2 bis $5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen eine Genauigkeit von 1% erreicht. Da sich *Ba und Ca* nach der gleichen Methode auch gemeinsam mit Oxalat titrieren lassen (−1%) und da *Ba* ebenso *neben Ca* mit Chromat titrierbar ist (Ba:Ca = 10:1 ist zulässig) und da ferner auch geringe Mengen *Mg neben Ca* (mindestens 1:10) nach dieser Methode mit Oxalat titrierbar sind, kann auf diese Weise auch die Härte von Wasser titriert werden. Verglichen mit der üblichen Titration mit Seifenlösung liegt der Fehler bei 1%. – *Mg* kann auch direkt mit Natronlauge titriert werden.

[1] Sci. and Cult. **25**, 153 (1959). Jadavpur Univ. Calcutta (Indien). — [2] Mukherjee, S. N.: Sci. and Cult. **23**, 53 (1957). — [3] Analyt. Chemistry **24**, 1244 (1952); vgl. diese Z. **140**, 285 (1953). K. Cruse

Die Zerstörung von organischen Stoffen zur P- und N-Bestimmung in Fluß- und Seewässern kann nach V. T. Kaplin, A. D. Semenov und V. G. Dacko[1] bei Zugabe von $KClO_3$ zur konz. Schwefelsäure in 1–1,5 Std erfolgen, während beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure allein dazu manchmal bis über 100 Std nötig sind. — *Arbeitsweise.* 100 ml der Wasserprobe versetzt man im Kjeldahl-Kolben mit 2 ml konz. Schwefelsäure und 1 ml 5%iger $KClO_3$-Lösung, erhitzt bis zum Erscheinen weißer Nebel und dann noch 1 Std unter Rückfluß. Man verdünnt mit 40–50 ml Wasser, gibt 100 mg Na_2SO_3 hinzu und erhitzt $^1/_2$ Std. In der Lösung wird dann Phosphat wie üblich bestimmt. Hat man Stickstoff zu bestimmen, so setzt man das $KClO_3$ erst zu, nachdem man 30 min nach dem Erscheinen weißer Nebel unter Rückfluß erhitzt hat. Man erhitzt dann noch 30 min, verdünnt mit 15 bis 20 ml Wasser, gibt 50 mg Natriumsulfit oder Oxalsäure dazu und erhitzt 15 bis 20 min. Dann bestimmt man den Stickstoff nach Kjeldahl.

[1] Izv. Akad. Nauk SSSR. Otd. Chim. **1959**, 1526–1528 [Russisch]. Hydrochem. Inst. Akad. Wiss. UdSSR. H. Nieswand

Für die colorimetrische Bestimmung von Chlordioxyd in Wasser verwenden M. A. Post und W. A. Moore[1] die bläulichrote Lösung, die mit *1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure (H-Säure)* in acetatgepufferter Lösung entsteht. Die Störung durch freies Chlor wird mit Malonsäure ausgeschaltet. – *Ausführung.* 90 ml des zu untersuchenden Wassers (bei hohem ClO_2-Gehalt weniger) versetzt man mit 5 ml Pufferlösung (243 g Natriumacetattrihydrat + 360 ml Eisessig 1; p_H 4,1–4,3) und 1 ml Eisen(III)-chloridlösung (0,01 mg Fe/ml), verdünnt im Meßkolben auf 100 ml, gibt 0,4 ml Reagenslösung (siehe unten) hinzu, mischt und läßt 20–25 min im Dunkeln stehen. Dann mißt man die Extinktion bei 525 nm am besten in einer 5 cm-Zelle gegen dest. Wasser. Mit den Reagentien wird täglich ein Blindwert ermittelt und in Abzug gebracht. Mit Lösungen bekannten Gehalts (0,05–1,5 mg

ClO_2/l) wird eine Eichkurve aufgenommen. — *Bei Gegenwart von freiem Chlor* versetzt man die Probelösung nach Zugabe von 5 ml Pufferlösung mit 2 ml 0,1%iger Malonsäurelösung, mischt und läßt den verschlossenen Kolben 20 min im Dunkeln stehen. Man fügt nun 1 ml $FeCl_3$-Lösung hinzu und verfährt weiter wie oben beschrieben. Ohne Zusatz von Malonsäure erhält man den Gehalt an ClO_2 + Cl_2. Aus der Differenz zur Bestimmung bei Anwesenheit von Malonsäure läßt sich dann auch der Gehalt an Chlor errechnen. — Enthält das Wasser *suspendierte Teilchen*, so gibt man zu 90 ml 1 ml Zinksulfatlösung (130 g $ZnSO_4 \cdot 7\ H_2O$/l) und 1,7 ml 0,5 n Natronlauge, verdünnt im graduierten Scheidetrichter auf 100 ml. läßt absitzen und dann 20 ml ausfließen. Die zurückbleibende klare Flüssigkeit bringt man in einen 100 ml Meßkolben und arbeitet weiter wie vorhei. — Zur *Darstellung des Reagenses* löst man 0,85 g 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure unter gelindem Erwärmen in 50 ml Äthylenglykol (KP 195—197° C) und gibt 50 ml Wasser hinzu. In dunkler Flasche ist die Lösung bei 20° C etwa 2 Wochen beständig. Um das käufliche Präparat zu reinigen, löst man 100 g in 750 ml Wasser, macht mit Soda gegen Lackmus schwach alkalisch, gibt 5 g „Darco" und 5 g „Celite" hinzu, rührt 10 min und saugt ab. Aus dem Filtrat fällt man mit 40 ml Salzsäure (Kongorotpapier blau) die freie Säure aus, filtriert, wäscht mit 100 ml Wasser und wiederholt die Umfällung. Dann wird der Filterkuchen über Nacht bei 60° C getrocknet.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1872—1874 (1959). Public Health Serv., Cincinnati, Ohio (USA). G. Denk

Zur Elektroanalyse von Kupfer-Zink- und Kupfer-Nickellegierungen mit nur geringen Beimengungen hat M. Tanaka[1] als Arbeitsvorschriften angegeben: *Kupfer-Zinklegierungen* werden in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure abgeraucht. Die Lösung kann nach drei verschiedenen Vorschriften analysiert werden. Entweder wird in 0,4 n Schwefelsäure zunächst das Cu bei einem Kathodenpotential von — 0,20 V gegen die ges. Kalomelelektrode (Platinkathode) abgeschieden und das Zink nach Neutralisieren mit Ammoniak in 1,2 n Ammoniaküberschußlösung bei — 1,40 V elektrolysiert, oder das Cu wird in 0,4 m Natriumtartratlösung, die 0,1 m an Natriumhydrogentartrat ist, bei — 0,5 V, das Zn anschließend bei — 1,20 V elektrolysiert. Schließlich kann auch eine an Ammoniak 1,2 m und an Ammoniumchlorid 0,46 m Lösung verwendet werden, aus der zuerst Cu bei — 0,60 V, dann Zn bei — 1,50 V abgeschieden wird. — Die mit Salpetersäure gelöste, mit Schwefelsäure abgerauchte und in Wasser aufgenommene *Cu-Ni-Legierung* wird am besten in 1,2 n Ammoniaklösung mit einem Zusatz von Ammoniumsulfat (0,2 m) analysiert. Das Cu wird dann bei einem Kathodenpotential von — 0,60 V abgeschieden, das Ni bei — 1,15 V bei 60° C. Der Fehler der Analyse liegt unter 1%.

[1] Jap. Analyst **8**, 508—513 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (Japan). K. Cruse

Kupferbestimmung in Aluminiumlegierungen. Nach Versuchen von K. I. Filippova und L. P. Ivanova[1] geben Cu^{2+}-Ionen mit p-Toluidin und H_2O_2 bei p_H 6—7 eine braunrote Lösung, in höherer Konzentration einen rotbraunen Niederschlag, der in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Es werden noch 0,3 µg Cu/ml erfaßt (Grenzkonzentration 1:4000000). Die Reaktion wird nur von Fe^{2+} gestört. Die Störung wird durch Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} beseitigt. Die Verff. gründen auf diese Reaktion eine *spanlose Cu-Bestimmung in Aluminiumlegierungen*. — *Arbeitsweise.* In die Höhlung der zu untersuchenden Probe und einer Standardlegierung mit bekanntem Cu-Gehalt gibt man 1 Tr. 1:1 verd. Salzsäure und 2 Tr. konz. Salpetersäure. Nach 3—5 min nimmt man die Lösungen ab, wäscht mit Wasser nach, gibt noch je 1 Tr. Salz- und Salpetersäure zur Lösung und dampft auf

dem Wasserbad zur Trockne ein. Man nimmt mit einigen Tropfen Wasser auf, gibt 10 Tr. gesätt. Natriumcarbonatlösung, 4 Tr. gesätt. wäßrige p-Toluidinlösung und 2 Tr. 3%iges Wasserstoffperoxyd dazu. Nach 5 min versetzt man mit 10 Tr. 1:1 verd. Schwefelsäure und colorimetriert visuell. Eine Bestimmung dauert 15—20 min

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 630 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Luftfahrttechn. Inst. Moskau. H. Nieswand

Uran. L. Champeix, H. Chevillard und J. Ponty[1] beschreiben die *Bestimmung von geringen Mengen Kohlenstoff in Uran.* Verff. verbrennen die Substanz in reinem Sauerstoff und bestimmen die Menge des entstandenen Kohlendioxyds durch Kondensation, nachfolgendes Entspannen im Vakuum und Messen des Druckes. — *Ausführung.* Proben, die 100 μg Kohlenstoff enthalten, werden unter laufendem Wasser zerkleinert, getrocknet und gewogen. Man evakuiert bis auf 10^{-5} bis 10^{-6} mm Hg und heizt bis zu einer Ofentemperatur von 1100° C. Als Blindwert ist eine Menge von 4 μg normal. Dann leitet man soviel reinen Sauerstoff ein, daß in der Verbrennungskammer Atmosphärendruck herrscht und verbrennt im Laufe von 10 min. Man kühlt mittels zweier Fallen, die eine gefüllt mit einem Gemisch aus Alkohol und flüssigem Stickstoff, die andere mit flüssigem Sauerstoff. Dann pumpt man sehr langsam aus, um die Kondensation des CO_2 zu erleichtern, mißt den Druck, erwärmt die Falle auf Zimmertemperatur und mißt den Kohlendioxyddruck. Die ganze Bestimmung dauert $1^1/_2$Std. In einer 2 g-Probe konnte ein Gehalt von 31 ppm auf $\pm$ 3,5 ppm genau bestimmt werden. Ein größerer Schwefelgehalt stört die Bestimmung und muß alsSchwefeldioxyd entfernt werden. Diese Methode soll später die Bestimmung von2 ppm Kohlenstoff in einer 5 g-Probe ermöglichen.

[1] Mém. sci. Rev. Métall. **56**, 657—662 (1959). Centre d'Études nucléaires de Saclay (Frankreich). Liselott Johannsen

V. T. Athavale, L. M. Mahajan, N. R. Thakoor und M. S. Varde[1] bestimmen *geringe Mengen Nickel in Uran* (< 5 μg Ni/g U_3O_8) durch Umsetzung mit Dimethylglyoxim bei p_H 11,5 $\pm$ 0,5 unter Verwendung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumcitrat als komplexbildende Mittel. Beidiesem hohen p_H-Wert erfolgt keine Fällung von Uran, Thorium, Eisen und dergleichen und die Färbung bleibt beständig. Mit Hilfe einer 5 cm-Absorptionszelle kann die Bestimmung auf Nickelwerte bis zu 1 ppm ausgedehnt werden. Cu^{II}-, Co^{II}-, und Cr^{III}-Ionen stören bis zu Mengen von 50 μg gar nicht, bis zu 100 μg wenig, da die Färbung ihrer Dimethylglyoximverbindungen bedeutend schwächer ist als die des Nickels. — *Ausführung.* Eine gewogene 1 g-Probe wird in Salpetersäure gelöst, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 1 ml Schwefelsäure (1:1) aufgenommen und mit Wasser auf 20 ml verdünnt. Nach Zugabe von 2 ml gesätt. Bromwasser und 5 min Stehen versetzt man die Lösung tropfenweise mit Ammoniak (1:1) zur Zerstörung des Bromüberschusses und zur Ausfällung des Ammoniumdiuranats; darauf fügt man 10 ml 25%ige Ammoniumcarbonatlösung und 2 ml 25%ige Ammoniumcitratlösung zu, kühlt auf etwa 20° C ab und läßt unter Rühren 8 ml 25%ige Natronlauge zutropfen, stellt auf p_H 11,5 $\pm$ 0,5 ein und fügt 2 ml 1%iges alkoholische Dimethylglyoximlösung zu. Nach dem Verdünnen auf 50 ml läßt man zur vollständigen Farbentwicklung 30 min lang stehen. Darauf mißt man die Absorption der Lösung spektrophotometrisch bei 530 nm und vergleicht die Nickelkonzentration mit einer Standardlösung (aus 5—100 μg Ni in Gegenwart von 1 g U_3O_8).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 491—492 (1959). Atom. Energy Establ., Trombay, Bombay (Indien). Liselott Johannsen

Zur Bestimmung von Zink, Cadmium, Molybdän und Wismut in Zirkoniummetall hoher Reinheit fällen A. K. Babko und P. V. Marčenko[1] die Metalle als Komplexe mit basischen Farbstoffen und Rhodanid oder Jodid zusammen mit den entsprechenden Salzen der Farbstoffe. Zink wird als Methylenblau-Zinkrhodanidkomplex gefällt, der in saurer Lösung beständig ist, während die entsprechenden Komplexe von Cd, Bi, Mo, Cu in 1 n Säure nicht mehr existieren. Cd fällt komplex mit Methylviolett und Jodid, Mo und Bi mit Methylviolett und Rhodanid. Große Mengen Zirkonium stören die Bestimmungen nicht. — *Arbeitsweise. 1. Bestimmung von Zn.* Man löst 0,5—2,0 g Zirkoniummetall, in 5 ml 1:5 verd. Flußsäure und gibt gegen Ende der Reaktion einige Tropfen Salpetersäure dazu. Man dampft zur Trockne ein, nimmt mit 10 ml 1:3 verd. Schwefelsäure auf und beseitigt den HF-Überschuß durch Zugabe von 0,5 g Borsäure. Dann erhitzt man bis zum Erscheinen weißer Nebel, verdünnt mit 40 ml Wasser und gibt 2 ml 0,6%ige Methylenblaulösung und 10 ml 1 m NH_4SCN-Lösung dazu. Hierauf schüttelt man mit 4 ml Diäthyläther-Toluol (1:1) und wiederholt dies mit der abgetrennten wäßrigen Phase. Den Niederschlag wäscht man zweimal mit 1%iger Ammoniumrhodanidlösung und löst dann in 2 ml 1:3 verd. Schwefelsäure. Man versetzt mit 1 ml Perhydrol, erhitzt wieder bis zum Erscheinen weißer Nebel und gibt noch Perhydrol zu, wenn die Lösung nicht farblos wird. Nach Abkühlung bringt man mit Ammoniak auf p_H etwa 6 und bestimmt Zn mit Dithizon. In 1—2 g Einwaage lassen sich $5 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$% Zn bestimmen. — *2. Bestimmung von Cd.* 1—2 g Zirkoniummetall löst man wie oben. Den trockenen Rückstand löst man in 10 ml 1:5 verd. Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf 35 ml und versetzt mit 10 ml 1 m KJ-Lösung sowie 5 ml 0,6%iger Kristallviolettlösung. Den Niederschlag flotiert man zweimal mit je 4 ml Toluol, wäscht mit 1%iger KJ-Lösung, löst in Schwefelsäure und oxydiert den Farbstoff wie oben. Man neutralisiert mit 1:1 verd. Ammoniak und bestimmt Cd in alkalischer -Lösung mit Dithizon. Zink stört die Abtrennung des Cadmiums nicht, dagegen fallen Cu, Bi und Pb teilweise mit, ihr Einfluß wird wie üblich beseitigt. Es lassen sich $1 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$% Cd im Zr erfassen. — *3. Bestimmung von Mo und Bi.* Man löst 2 g Probe in 10 ml 1:4 verd. Schwefelsäure unter tropfenweiser Zugabe von 8 ml 1:1 verd. Flußsäure. Dann dampft man bis zur Salzausscheidung ein und nimmt mit 10 ml Wasser auf. Man bringt mit 1:1 verd. Ammoniak auf p_H etwa 1 (gegen 2 Tr. 0,3%iger Methylviolettlösung), gibt 10 ml 1 m Ammoniumrhodanidlösung sowie 6 ml (in Anteilen zu je 2 ml) 0,3%ige Methylviolettlösung dazu und flotiert mit 5 ml Toluol. Den Niederschlag wäscht man mit 1%iger Ammoniumrhodanidlösung, löst und oxydiert wie oben und verdünnt die Lösung auf 10—20 ml. In verschiedenen Proben der Lösung bestimmt man dann Mo colorimetrisch nach der Rhodanidmethode mit Ascorbinsäure als Reduktionsmittel und Bi nach der Jodid-Thioharnstoffmethode. In 2 g Zr werden $5 \cdot 10^{-5}$% Mo und $5 \cdot 10^{-4}$% Bi erfaßt.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1047—1050 (1959) [Russisch]. Inst. allg. anorg. Chem., Akad. Wiss. UkrainSSR H. Nieswand

Die radioanalytische Bestimmung von As, Sb, Ga, Te, Cu und Cd in Selen hoher Reinheit beschreiben O. E. Zvjagincev und V. I. Šamaev[1]. Die Selenprobe und eine Vergleichsprobe bestrahlt man unter gleichen Bedingungen im Reaktor, gibt dann zur Probe bestimmte inaktive Mengen der zu bestimmenden Elemente als Trägersubstanzen, trennt chemisch und bestimmt dann die Aktivität der erhaltenen Niederschläge. — *Arbeitsweise.* Etwa 1 g der bestrahlten Selenprobe reinigt man oberflächlich mit verdünnter heißer Salzsäure, versetzt dann mit je 10—20 mg der Trägerelementsalze und löst das Selen in konz. Salpetersäure. Man dampft den Säureüberschuß vorsichtig bis fast zur Trockne ab, nimmt mit Wasser auf, gibt 1 g

Harnstoff zu und kocht etwa 10 min. Dann macht man die Lösung 6 n an Salzsäure und gibt 2,5 g Hydrazinsulfat zu. Man kocht 5 min unter Rückfluß und filtriert das ausgefallene Selen ab. Zur vollständigen Entfernung des aktiven Selens und Golds gibt man 20 mg Selen (als H_2SeO_3) und 3 mg Gold (als $HAuCl_4$) zur Lösung. Nach nochmaligem Kochen filtriert man vom Selen und Gold ab. — *Abtrennung von Tellur.* Das Filtrat nach der Selenfällung verdünnt man auf eine Salzsäurekonzentration von 2,7 n, gibt 1 g Na_2SO_3 zu und kocht etwa 15 min. Man filtriert vom Tellur ab, wäscht mit heißer 2—3 n Salzsäure und löst wieder in heißer 1:3 verd. Salpetersäure. Man filtriert, dampft zur Trockne ein, nimmt mit 3%iger Salzsäure auf und kocht mit Harnstoff. Dann gibt man 20 mg Se (als H_2SeO_3), je 3 mg Au ($HAuCl_4$), Cu ($CuCl_2$), Sb ($SbCl_3$) und 10 ml 10%iger KJ-Lösung dazu, kocht und filtriert vom Selen und Gold ab. Das Filtrat bringt man wieder auf eine Salzsäurekonzentration von 2,7 n, fällt Te mit Hydrazin, filtriert, wäscht mit 2—3 n Salzsäure und Wasser, dann Alkohol und Äther und trocknet bei 105° C. Dann bestimmt man die Aktivität. — *Abtrennung von As.* Aus dem Filtrat nach der Te-Abtrennung destilliert man $AsCl_3$ ab, gibt zum Destillat 10 mg Sb ($SbCl_3$) und destilliert nochmals. Man fällt das As mit H_2S, filtriert, wäscht mit konz. Salzsäure, dann mit Wasser und löst den Niederschlag in 25%igem Ammoniak. Man dampft fast bis zur Trockne ein, gibt 7 ml konz. Salpetersäure dazu und raucht ab. Man nimmt mit Wasser auf, gibt 100 mg Ag (als $AgNO_3$) hinzu und fällt Silberarsenat mit 10 ml gesätt. Natriumacetatlösung. Man filtriert, wäscht, trocknet und mißt die Aktivität. — *Abtrennung von Cu und Sb.* Den Destillationsrückstand nach der As-Abtrennung dampft man auf 10 ml ein, versetzt mit 30 ml Wasser und 10 mg Ag (als $AgNO_3$), filtriert vom AgCl, gibt zum Filtrat 10 ml gesätt. NaCl-Lösung und fällt mit Na_2S-Lösung. Man filtriert, wäscht mit 5%iger Salzsäure und 10%iger NaCl-Lösung. — *Abtrennung von Cu.* Den Sulfidniederschlag behandelt man etwa 1 Std auf dem heißen Wasserbad mit 20%iger Na_2S-Lösung und Natronlauge. Man filtriert vom CuS ab, wäscht mit verd. Na_2S-Lösung und Wasser und löst in der Wärme in 3 n Salpetersäure. Man gibt etwa 10 mg Fe [als $Fe(NO_3)_3$] und 5%iges Ammoniak bis zum starken Geruch dazu und filtriert vom $Fe(OH_3)$ ab. Das Filtrat macht man schwach schwefelsauer, fällt das Cu als Rubeanat, filtriert und wäscht mit verd. Schwefelsäure. Das Cu-Rubeanat raucht man mit konz. Schwefelsäure ab, verdünnt mit 50 ml Wasser und reduziert durch 15minütiges Einleiten von SO_2 in der Wärme. Man fällt mit Ammoniumrhodanid, filtriert, wäscht mit SO_2-gesätt. Wasser, Alkohol und Äther nach, trocknet bei 105—115° C und mißt die Aktivität. — *Abtrennung von Sb.* Zur obigen Lösung gibt man 5 mg Cu ($CuCl_2$), filtriert vom CuS, säuert das Filtrat mit 2 n Salzsäure an und filtriert das Sb_2S_3. Man wäscht mit 2 n Salzsäure nach und löst dann in warmer konz. Salpetersäure. Man dampft zur Trockne ein, nimmt mit 6 n Salzsäure auf, oxydiert mit Permanganat zu Sb^V und extrahiert mit Äther. Nach Abdampfen des Äthers reduziert man mit metallischem Eisen in salzsaurer Lösung zu metallischem Sb, dazu gibt man noch 5 mg Sn (als $SnCl_4$). Das Sb zentrifugiert man, wäscht mit 3 n Salzsäure und Wasser und löst in konz. Salpetersäure. Man raucht ab, nimmt mit 7 n Salpetersäure auf, filtriert, trocknet und mißt die Aktivität. — *Abtrennung von Cd.* Zum Filtrat der Sb- und Cu-Abtrennung gibt man je 5 mg dieser Elemente als Chloride, filtriert die Sulfide ab, macht das Filtrat stark alkalisch, filtriert das CdS und wäscht es mit heißer 1%iger Na_2SO_4-Lösung. Zum Niederschlag gibt man etwa 5 mg Fe [als $Fe_2(SO_4)_3$] und behandelt mit 0,4 n Schwefelsäure. Das CdS filtriert man wieder, wäscht und löst in 6 n Salzsäure. Man kocht auf, gibt weitere 10 mg Fe (als Sulfat) dazu und fällt mit 5%igem Ammoniak. Man filtriert, gibt zum Filtrat etwa 5 ml 10%ige Natronlauge und fällt das Cd mit Na_2S. Man filtriert, wäscht und fällt aus 0,4 n Schwefelsäure um. Man filtriert wieder und mißt die Aktivität des Niederschlages. —

Abtrennung von Ga. Nach der Cd-Abtrennung neutralisiert man das Filtrat mit Salzsäure, filtriert vom Ga_2S_3, löst dieses in 6 n Salzsäure und extrahiert 2mal mit Äther. Man entfernt den Äther, gibt 10 mg Fe (als Nitrat) dazu und versetzt mit Natronlauge, bis die Lösung 0,5 n daran ist. Man filtriert, fällt durch Neutralisieren im Filtrat $Ga(OH)_3$, wäscht dieses mit heißem Wasser und fällt nach Lösen in verd. Salpetersäure mit Ammoniak um. Den Niederschlag filtriert man, wäscht, trocknet und mißt die Aktivität. — Die Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Elemente beträgt etwa 10—25%. Die theoretische Empfindlichkeit beträgt für As $3 \cdot 10^{-10}$ g, Cu $3 \cdot 10^{-10}$ g, Ga $5 \cdot 10^{-10}$ g, Sb $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ g, Te 10^{-8} g, Cd $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ g.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 603—605 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem. Techn. Mendelejev-Inst. Moskau. H. Nieswand

Ein Verfahren zur Ausfällung von Mangan in Silicatgesteins-Analysen beschreiben P. G. Jeffery und A. D. Wilson[1]. Sie halten die Manganfällung zusammen mit der Eisengruppe mittels eines Oxydationsmittels für die beste Bestimmungsmethode. Beim Vergleich der Oxydation mit Ammoniumpersulfat nach Hillebrand und Lundell mit der Oxydation mit Brom nach Holt und Harwood zeigt sich, daß die Ammoniakfällung und Oxydation mit Persulfat quantitativ und besonders günstig ist, da kein Calcium mit in den Niederschlag der Eisengruppe gelangt. So wurde bei der Untersuchung einer Gesteinsprobe mit einem Gehalt von 15,12% CaO, 0,01% SrO, 0,04% BaO und 0,16% MnO und eines synthetischen Gemisches aus 25% CaO, 0,6% BaO, 0,4% SrO und 1,0% MnO in den Niederschlägen der Eisengruppe nach Zugabe von Oxalat keine Ca-Fällung festgestellt; durch spektrographische Untersuchung stellten sie lediglich Spuren von Ca und Sr fest, während Ba zum Teil mit dem Eisen und Aluminium ausgefällt wurde.

[1] Analyst **84**, 663—665 (1959). Geological Survey and Museum, South Kensington, London (England). Liselott Johannsen

Die Bestimmung von 2wertigem Eisen bei der Mikroanalyse von Silicat- und Carbonatmineralien gelingt nach J. P. Riley und H. P. Williams[1], indem man 3—5 mg der feingepulverten (80 mesh) und bei 110° C getrockneten Probe in ein verschließbares Zersetzungsröhrchen aus Teflon (Skizze im Original) einwägt, 1 Tr. 10%iges Aceton und danach einige Tropfen des mit Stickstoff entlüfteten Säuregemisches (10 Teile 40%ige Flußsäure + 90 Teile 50%ige Schwefelsäure) zugibt und kräftig schüttelt. Sodann wird mit dem Säuregemisch bis zum Rand aufgefüllt (Luftverdrängung!), fest verschlossen und 40 min im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen überführt man den Inhalt in ein 100 ml-Gefäß mit 5 ml 2,2′-Dipyridyllösung (0,2 g in 100 ml 0,2 n Salzsäure), versetzt mit 20 ml 2 m Natriumacetatlösung (p_H 5) und spült danach in ein Meßkölbchen über. Man mißt die Absorption bei 522 nm und korrigiert um den Blindwert. Dipyridyl ist praktisch spezifisch für Eisen(II). Lediglich einwertiges Kupfer gibt ebenfalls eine Farbreaktion, kommt aber in Silicat- und Carbonatgesteinen nicht vor. Eisen(III) stört nicht. Sind in den Proben sulfidische Bestandteile vorhanden, fallen die gefundenen Fe^{II}-Werte zu hoch aus. Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens wird in einer Tabelle an verschiedenen Proben durch Vergleich mit einer konventionellen Methode aufgezeigt. Die FeO-Gehalte liegen bei 0,3—29%. Bei einem Gehalt von rund 9% FeO wird eine Standardabweichung von ± 0,07% FeO gefunden.

Zur gleichzeitigen Mikrobestimmung von Wasser und Kohlendioxyd in Silicat- und Carbonatmineralien erhitzen J. P. Riley und H. P. Williams[2] die 10 mg-Proben in gereinigtem Stickstoff auf 1100 bis 1200° C, absorbieren Wasser und Kohlensäure in Magnesiumperchlorat-Phosphorpentoxyd bzw. Natronasbest und bestimmen

gravimetrisch. Die Apparatur ist ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse sind befriedigend und stimmen mit denen von Makromethoden gut überein. Die Standardabweichungen betragen ± 0,05% H_2O bei 4,1% Wassergehalt und ± 0,24% CO_2 bei etwa 43% Kohlendioxyd. Je Tag sind etwa 8 Simultanbestimmungen möglich.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 516—524. Univ. Liverpool (Großbritannien). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 525—535. E. Bankmann

Über die rasche Analyse von Tonmineralien berichtet R. Guennelon[1], wobei besonders die Brauchbarkeit komplexometrischer Verfahren untersucht wird. 1—2 g der Probe werden mit Natriumhydroxyd 20 min bei 400° C geschmolzen oder mit Na_2CO_3-K_2CO_3 geglüht. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, SiO_2 wird wie üblich mit Salzsäure abgeschieden. Das Filtrat wird auf 200 ml verdünnt. Zur Bestimmung von *Eisen und Aluminium* werden 3 ml davon mit 10%iger Natronlauge neutralisiert, der entstehende Niederschlag wird mit möglichst wenig Salpetersäure heiß gelöst, wobei gleichzeitig Fe^{II} oxydiert wird. Die Lösung wird mit 3 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung versetzt, gegen Methylrot neutralisiert und 2—3 min gekocht. Dann wird Pufferlösung dazu gegeben (60 ml 1 n Salzsäure + 27 g Natriumacetat auf 1 l; p_H 5), ferner 3 ml frisch bereitete 0,05%ige $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung und 0,1 ml 0,08%ige Lösung von Dimethyl-3,3′-naphthidin in Eisessig und mit 0,1 m Zinksalzlösung bis zum Umschlag nach Rot titriert. Ein Blindwert muß ermittelt werden. — Die Titration des Eisens mit ÄDTA gegen Sulfosalicylsäure als Indicator liefert bei Gegenwart von viel Aluminium keine befriedigenden Werte, auch nicht bei Zusatz von NaF. Etwas besser ist das Ergebnis bei 50° C. — Zur Bestimmung des *Gesamteisens* wird mit $SnCl_2$-Lösung reduziert, der Überschuß daran wird mit $HgCl_2$ wieder oxydiert. Dann wird mit Kaliumdichromat in schwefel- und phosphorsaurer Lösung gegen Bariumdiphenylaminsulfonat titriert. — Um *Eisen(II)* zu erfassen, wird das Silicat mit einer Mischung aus 10 ml 9n Schwefelsäure + 10 ml Wasser + 5—6 ml konz. Flußsäure im CO_2-Strom kochend gelöst. Die Lösung wird mit 100 ml 6%iger Borsäurelösung und 5 ml Schwefelsäure (1:1) versetzt und nach dem Abkühlen mit Dichromat titriert. *Calcium und Magnesium* werden in bekannter Weise mit ÄDTA gegen Eriochromschwarz T bzw. Murexid titriert. Fe, Al, Ti und Mn werden vorher mit Ammoniak-Ammoniumchloird gefällt. Da die Calciumtitration durch viel NaCl gestört wird, empfiehlt es sich, Calcium mit Natronlauge bei Gegenwart von Saccharose abzutrennen. *Titan* kann colorimetrisch mit H_2O_2 bestimmt werden. Die *Alkalien* werden nach einem Aufschluß nach Lawrence-Smith am besten flammenphotometrisch analysiert. — Diese Grundvorschrift wird für die mengenmäßig sehr verschieden zusammengesetzten Mineralien *(Chlorit, Vermiculit, Sepiolit, Attapulgit, Hectorit, Saponit, Montmorillonit, Illit, Palygorskit, Nontronit, Kaolin und Anauxit)* sinngemäß variiert.

[1] Ann. Inst. nat. Rech. agronom. A, **10**, 77—98 (1959). Centre de Rech. agronom. Sud-Est, Montfavet, Vaucluse (Frankreich). G. Denk

Über die Anwendung des photoelektrischen Steelometers (Metallspektrometers) FES-1 zur *Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink in Erzen und Flotationsrückständen* (nichtleitenden Pulvern) berichten M. E. Bricke und E. A. Lavrova[1]. Das zu untersuchende Pulver wird durch Schütteln (Methode von A. K. Rusanov) in den Lichtbogen eingetragen. Es zeigt sich als unvorteilhaft, im Vergleich zum unzerlegten Licht zu messen, da das Leuchten des Lichtbogens mit der Zusammensetzung der Probe schwankt. Aus diesem Grunde wird unter Verwendung von Gelbfilter mit Natrium als Bezugselement gemessen. Der Fehler liegt durchschnittlich bei 3—4%.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 970—971 (1959) [Russisch]. Staatl. Inst. f. Buntmetalle. Damjana Vukanović

Die pulspolarometrische Bestimmung von Blei, Zink, Kupfer, Thallium und Indium in Mineralrohstoffen beschreibt B. Ja. Kaplan[1] unter Hinweis auf seine früheren Veröffentlichungen über die Möglichkeiten der Pulspolarometrie in der Mineralanalyse[2]. — *Bestimmung von Blei und Zink.* 0,1—1 g Mineral werden mit 60 ml Salzsäure (1:1) 15 min gekocht, wobei die die Bestimmung störenden Stoffe (CuS, NiS, ein großer Teil des Zinns usw.) nicht in Lösung gehen. Vor der pulspolarometrischen Untersuchung dieser Lösung muß der in Lösung gegangene Teil des Zinns als Zinn(IV)-chlorid entfernt werden. Die störenden Eigenschaften von Cu, Fe^{3+}, Tl oder Sb werden durch Eisenzusatz behoben. Der Diffusionsstrom von Zink hängt in hohem Maße von der Konzentration des Grundelektrolyten[2] ab, jedoch stört ein 10facher Überschuß von Fe, Cu, Pb, Cd und Co sowie 3facher Überschuß von Nickel die Bestimmung nicht. *Zur Bestimmung von Kupfer* in Abwesenheit von Wismut, Pyrit und 50fachem Überschuß an Eisen werden 0,5 bis 2 g Substanz in 30 ml konz. Salpetersäure gelöst, mit Wasser auf 100 ml verdünnt und pulspolarometriert. Bei Anwesenheit von Pyrit wird in 20 ml Schwefelsäure (1:1) gelöst, nach Zugabe von 10 ml konz. Salpetersäure bis zum Entweichen von SO_3 eingedampft, hierauf mit Wasser verdünnt und wie oben weiterbehandelt. Ist ein 50facher Eisenüberschuß vorhanden, muß die schwefelsaure Lösung vor der Messung mit 1—2 g Hydroxylaminsulfat 20 min gekocht werden. In Anwesenheit von Wismut fügt man vor dem Verdünnen zur Marke 10 ml konz. Phosphorsäure zu. — Zur *Thalliumbestimmung* löst man 0,5—3 g Probe in 30 ml Salzsäure + Salpetersäure (5:1) auf, dampft stark ein und nimmt mit 40 ml konz. Salzsäure auf. Danach setzt man 10 ml 5%ige KBr-Lösung sowie 2 g Hydrazinsulfat zu, kocht 15 min und dampft zur Vertreibung von Arsen und Antimon auf 5 ml ein. Nach Zugabe von 25 ml Schwefelsäure (1:1) wird bis zum Erscheinen von SO_3-Dämpfen erhitzt, um Blei auszufällen. Den Rest versetzt man mit 80 ml Wasser, 5 ml 25%iger Sulfosalicylsäurelösung und 0,5 g Hydrazinsulfat. Diese Lösung wird bis zum Verschwinden der Färbung gekocht, mit Wasser auf 20 ml aufgefüllt und pulspolarometriert. — Die *Indiumbestimmung* wird (in Salzsäure 1:1) durch 5fachen Überschuß an Cd und Sb, 10fachen an Pb und Sn und 20fachem an Cu nicht gestört. Der Thalliumeinfluß kann rechnerisch ausgeglichen werden. Zur Analyse werden 0,1—2 g Probegut in 25 ml Salzsäure + Salpetersäure (5:1) gelöst und abgedampft. Nach Zugabe von 10 ml Schwefelsäure (1:1) wird nochmals eingedampft, bis SO_3-Dämpfe erscheinen. Danach versetzt man mit 5 ml H_2O, 5 ml 10%iger KBr-Lösung, 1—2 g Hydrazinsulfat und 40 ml konz. Salzsäure. Nach 15minütigem Kochen dampft man wiederum bis zum SO_3-Erscheinen ein, nimmt mit 80 ml heißem Wasser auf und filtriert am nächsten Tag. Die Sesquioxyde im Filtrat fällt man mit Ammoniak und filtriert sie ab. Nach dem Glühen löst man die Oxyde in Salzsäure (1:1), verdünnt mit Wasser auf 50—200 ml, reduziert Fe^{III}, Tl und Sn mit Ferrum reductum und bringt die Lösung dann zur Messung.

[1] Zavodskaja Laborat. **25**, 1168—1172 (1959) [Russisch]. Geolog. Verwaltung d. Zentralgebiete. — [2] Kaplan, B. Ja.: Zavodskaja Laborat **23**, 771 (1957). — Kaplan, B. Ja., u. E. N. Ulanovsky: Zavodskaja Laborat. **24**, 11 (1958); vgl. diese Z. **160**, 137 (1958). O. Gautsch

Eine einfache spektrophotometrische Bestimmungsmethode zur Erfassung kleiner Mengen Vanadium in Erzen und Stählen beschreiben R. J. Warren, J. F. Hazel und W. M. McNabb[1], wobei die Absorption des Orthovanadations in 1 n Natronlauge bei 270 nm gemessen wird, nachdem störende Ionen, insbesondere Chrom durch einen Ionenaustauscher abgetrennt worden sind. — *Arbeitsweise. Aufstellung der Eichkurve.* 2,0000 g Ammoniumvanadat werden in Wasser gelöst, in einen 1 l-Meßkolben übergeführt und bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Grundlösung

werden 10 ml in einen 100 ml-Meßkolben einpipettiert und dort mit 1 n Natronlauge bis zur Marke verdünnt. Von dieser Lösung werden nun 5, 4, 3 und 2 ml in gesonderte 100 ml-Meßkolben übergeführt und wiederum mit 1 n Natronlauge aufgefüllt. In 1 cm-Küvetten wird bei 270 nm die jeweilige Absorption gegen 1 n Natronlauge gemessen und diese gegen die Konzentration in ein Koordinatensystem aufgetragen. — *Vanadiumbestimmung in Erzen.* 1,0000 g Probe werden in einem Platintiegel mit 5 g wasserfreiem Natriumcarbonat vermischt und darüber weitere 0,5 g Natriumcarbonat gestreut. Die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung wird zur Reduktion der Manganate mit 3—5 ml Methylalkohol 5 min gekocht. Man filtriert, wäscht mit heißem Wasser und gibt das Waschwasser zum Filtrat. Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure auf p_H 2 eingestellt und in einem 100 ml-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung werden mit der Laufgeschwindigkeit von etwa 30 Tr./min durch eine Säule von Amberlite IRA-400 geschickt. Das Eluat wird in einem 100 ml-Meßkolben aufgefangen. Die Kolonne wird mit Wasser gewaschen und die Lösung im Meßkolben mit so viel Natronlauge versetzt, daß sie gerade 1 m ist. Anschließend wird in einer 1 cm-Küvette die Absorption bei 270 nm gegen 1 n Natronlauge als Bezugslösung gemessen. Die Konzentration kann dann direkt aus der Eichkurve abgelesen werden. — *Bestimmung von Vanadium im Stahl.* 1,0000 g Stahlspäne werden in 10 ml 6 n Salzsäure auf einem Dampfbad gelöst und anschließend bis auf einige Milliliter (nicht zur Trockne) eingedampft. Nach Zugabe von 2—3 Tr. Salpetersäure und einigen Minuten Erwärmen überführt man in einen 100 ml-Meßkolben, in welchem sich 40 ml heiße 2,5 n Natronlauge befindet. Dabei wird Eisen ausgefällt, während Vanadium als Vanadat in Lösung bleibt. Man füllt mit Wasser zur Marke auf, entnimmt 10 oder 20 ml der über dem Niederschlag stehenden oder filtrierten Lösung, stellt auf p_H 2 ein und behandelt weiter wie bei der Vanadiumbestimmung in Erzen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 224—226 (1959). H. Malissa

Mit der spektralchemischen Niobbestimmung in Gesteinen (bis zu 10^{-5}%) befassen sich N. I. Tarasevič und K. A. Semenenko[1]. Zur Anreicherung wird die Mitfällung von Niob an Kieselsäure in Gegenwart von Gelatine und Pyrogallussäure verwendet. Die isolierte Kieselsäure zerkleinert man im Mörser und funkt auf einer Kohleelektrode im Gleichstrombogen ab. Als Analysenlinie dient die Nb-Linie 3094,18, die nach einer Vorfunkzeit von 20 sec aufgenommen und deren Schwärzung mit Standardproben verglichen wird. Der mittlere quadratische Fehler der Einzelbestimmung beträgt etwa 20%.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 705—709 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ., Moskau (UdSSR). O. Gautsch

Selenbestimmung in Erzen. T. Kitazato und Y. Saeki[1] haben zur schnellen und zuverlässigen *Bestimmung geringer Selen-Mengen in (sulfidischen) Erzen* folgende Methode angegeben: Das Erz wird in Salpetersäure gelöst, die Lösung wird mit ÄDTA versetzt und auf den p_H-Wert 2,5 eingestellt. Dann wird durch Zugabe von *3,3'-Diaminobenzidin* ein gelbes Chelat des Selens gebildet, welches mit Toluol im p_H-Bereich 6—9 quantitativ extrahierbar ist. Im Extrakt wird der Selengehalt durch Bestimmen der Absorption bei 420 nm gemessen. Für 5—30 μg Se in 10 ml wird eine lineare Eichkurve erhalten. Ag, Al, As, Bi, Cd, Cr, Cu, Ca, Co, Ge, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Tl, Zn und Fe beeinflussen das Ergebnis auch in größeren Gehalten nicht. Allein ein zu großer Sulfatgehalt führt zu scheinbar geringeren Gehalten an Selen. Analysen an 6 verschiedenen Erzproben lieferten Ergebnisse, die mit colorimetrischen Bestimmungen mit Pyrrol und mit polaro-

graphischen Bestimmungen sehr gut übereinstimmen. Für eine Analyse werden etwa 3,5 Std benötigt.

[1] Jap. Analyst **8**, 422—428 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd. (Japan). K. Cruse

Aminosäure-Analysen von Wollkeratin nach UV-Bestrahlung führten D. Hildebrand und H. Kersten[1] durch. Sie bedienten sich hierbei der Methode von S. Moore, D. H. Spackman und W. H. Stein[2] mit Ionenaustauschersäulen. Cystin mußte nach H. Zahn und K. Traumann[3] und Tryptophan nach G. Mazingue, G. Decroix und M. van Overbèke[4] gesondert ermittelt werden. Hydrolysiert wurden jeweils 50 mg (der UV-bestrahlten) Wolle mit 10 ml 6 n Salzsäure bei 105° C im Bombenrohr 22 bzw. 44 Std lang. Die Hydrolysate wurden im Vakuum bei 50° C eingedampft und der bei 4° C aufbewahrte Rückstand in 10 ml 0,2 n Natriumcitratpufferlösung von p_H 2,2 aufgenommen. Von der filtrierten Lösung wurde ein 2,5 mg Wollprotein entsprechender aliquoter Anteil auf der Ionenaustauschersäule chromatographiert. Die Chromatogramme weisen im sauren, neutralen und basischen Bereich neue ninhydrinpositive Substanzen auf, die sich zum Teil den bekannten auflagern. Isoleucin, Leucin und Phenylalanin konnten daher nur ungenau bestimmt werden. 44stündiges Hydrolysat zeigt diese Erscheinung nicht. Im Vergleich zur unbestrahlten weist die 40 Std UV-bestrahlte Wollprobe eine Abnahme des Cystin- und Tryptophangehalts um 40% auf; der Prolingehalt ist um 15%, der Tyrosingehalt um 25% vermindert. In 160 Std UV-bestrahlter Wolle hat der Cystingehalt um 55%, der Prolingehalt um 50% abgenommen, während der Tryptophangehalt gegen die 40 Std lang bestrahlte Probe nicht mehr abgesunken ist. Im Hydrolysat der langbestrahlten Wolle wurden nur noch 85% Asparaginsäure, 82% Threonin, 88% Serin, 78% Valin und 77% Leucin unverändert wiedergefunden. — Die Alkalilöslichkeit nach M. Harris und A. L. Smith[5] erwies sich bei den Untersuchungen als gut geeigneter einfacher Nachweis oxydativer Wollfaserveränderungen; sie betrug nach 40 Std Bestrahlung 28%, nach 160 Std Bestrahlung 38%, gegenüber 12—14% bei unbestrahlter Wolle.

[1] Biochem. Z. **332**, 67—73 (1959). Techn. Hochsch. Aachen. — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1185 (1958); vgl. diese Z. **167**, 225 (1959). — [3] Melliand Textilber. **35**, 1069 (1954). — [4] Bull. Inst. Text. France No. **61**, 37 (1956). — [5] Amer. Dyestuff Reporter **25**, 542 (1936). H. Freytag

Gaschromatographische Untersuchungen der Methylester von Kunstharzsäuren beschreibt J. A. Hudy[1]. Die auf Palmitinsäuremethylester bezogenen Retentionszeiten von 16 Estern werden für 4 verschiedene stationäre Phasen mitgeteilt [Reoplex 400, Resoflex 446, Poly-(1,4-butylenbernsteinsäureester), Apiezon N]. Die Arbeitstemperaturen lagen bei 225° C, im letzten Fall bei 270° C. Der Gaschromatograph war mit Hitzdrahtzellen (Gow-Mac TR-2-B) ausgerüstet. Das Probeneinlaßsystem konnte bis etwa 260—300° C geheizt werden. Das Verhalten der einzelnen Ester wird diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1754—1756 (1959). Hercules Powder Co., Wilmington, Del. (USA). D. Jentzsch

Harzsäuren. Mit dem Massenspektrometer ist es nach C. A. Genge[1] möglich, die *13 wichtigsten Harzsäuren in verschiedenen Colophoniumsorten* in Form ihrer Methylester zu bestimmen. Die Harzsäuren werden mit Diazomethan (aus KOH und N-Methyl-N-nitroso-p-toluolsulfamid in Äther) in die Methylester umgewandelt, 2 Std bei 70° C im Vakuum getrocknet und mit n-Tetracosan als innerem Standard

im Gewichtsverhältnis von genau 1:1 gemischt. Der Zusatz von 20—30% n-Hexadecan als Lösungsmittel erlaubt die Substanz bei 50—60° C in das auf 200°C geheizte Einlaßsystem des Massenspektrometers (Consolidated Typ 21-103 C) zu bringen und damit das Auftreten von Isomerisationen zu verringern. Diese sind dann im heißen Einlaßsystem nur beim *Levopimarat* zu erwarten, weshalb die Bestimmung selbst schnell ausgeführt werden muß (innerhalb von 2 min). n-Tetracosan und n-Hexadecan stören die Peaks der Harzsäureester nicht. — Die Analyse einer synthetischen Mischung liefert recht gute Ergebnisse (Abweichung: maximal 20%, in der Regel unter 10% Fehler). Außerdem sind 6 verschiedene Colophoniumsorten untersucht und das Resultat mit dem aus der Säurezahl berechneten Gesamtgehalt verglichen worden. — Zur Berechnung der Gleichungen mit 13 Unbekannten diente eine Rechenmaschine (Bendix G 15-D). Eine komplette Analyse erfordert einen Zeitaufwand von 2 Std.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1750—1753 (1959). Hercules Powder Co., Wilmington, Del. (USA). J. Rasch

Tüpfelteste auf Explosivstoffe beschreibt B. B. Coldwell[1] in Fortsetzung einer früheren Arbeit[2]. — *Arbeitsweise.* 0,05 g der zu untersuchenden Explosivstoffe *(anorganische Nitrate, organische Nitrate, Nitramine, Polynitroverbindungen)* werden in 5 ml Aceton oder heißem Wasser gelöst. Auf ein 11 cm-Whatman Nr. 1 Rundfilter gibt man nebeneinander 1, 2 und 3 Tr. der Lösung, wobei man jedesmal trocknen läßt. Die Flecken werden im sichtbaren und ultravioletten Licht betrachtet, wobei der geübte Beobachter aus etwaigen Verfärbungen schon Rückschlüsse über die Art der Explosivstoffe ziehen kann. Besonders deutlich werden jedoch die Verfärbungen, wenn man anschließend auf jeden Flecken 1 Tr. Diphenylaminlösung (1%ig in 95%igem Äthanol) gibt, 3 min dem UV-Licht aussetzt und dann das Aussehen der Tüpfel beurteilt. 1 Tr. Diphenylaminlösung wird als Blindwert mit angesetzt. — In der Originalarbeit wird das Verhalten von 15 Explosivstoffen tabellarisch gegenübergestellt.

[1] Analyst **84**, 665—667 (1959). Royal Canad. Mounted Police, Ottawa (Canada). — [2] Coldwell, B. B., u. S. R. McLean: Canad. J. Chem. **36**, 652 (1958).
H. Garschagen

Die Bestimmung von Kupferoxinat, das als *Fungicid* und *Antisepticum* Anwendung findet, führen K. Motojima und H. Hashitani[1] nach einem Verfahren aus, das auch bei Anwesenheit von Eisen und organischen Substanzen gute Ergebnisse liefert. Bei der sonst üblichen Methode wird die Probe mit heißer verd. Salzsäure behandelt und die Extinktion der Lösung bei 365 nm gemessen. Zur *Eliminierung der Eisenstörung* schlagen Verff. die Verwendung von Phosphorsäure vor. Die Extinktion wird dann bei 360 nm gemessen. Bei *Anwesenheit von gefärbten organischen Verbindungen* wird die saure Lösung mit nicht mehr als 1,5 mg Oxin mit Kupfersulfatlösung versetzt und der p_H-Wert auf 5 eingestellt. Dann extrahiert man die Lösung mit einer gemessenen Menge Chloroform (10—20 ml) und mißt die Extinktion des Extraktes bei 410 nm. Den Oxingehalt liest man aus einer Eichkurve ab, die bis zur angegebenen Konzentration gerade ist. — Den Kupfergehalt bestimmt man folgendermaßen: Die Probe wird mit einer gemessenen Menge Chloroform extrahiert und der Extrakt in 2 Teile geteilt. Eine Hälfte schüttelt man mit 10 ml Kaliumcyanidlösung (p_H 8—9, mit Chloroform gesättigt) aus und entfernt so das Kupfer. Dann mißt man die Extinktion der 2. Hälfte gegen die gewaschene 1. Hälfte bei 410 nm und ermittelt den Kupfergehalt aus einer Eichkurve. Diese ist für 0—300 μg Cu linear.

[1] Jap. Analyst **8**, 526—531 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Japan Atomic Energy Res. Inst. (Japan). Margot Zimmermann

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Für die Bestimmung von α-Pinen in Terpentinen oder anderen Gemischen beschreiben R. L. Kenney, T. C. Singleton und G. S. Fisher[1] eine Methode der optischen Verdünnung. Die Probe wird im Vakuum destilliert und die optische Drehung der reinen α-Pinen-Fraktion (α_1) gemessen. Dann gibt man zu einer anderen Probemenge (W_s) eine bestimmte Menge (W_2) reines α-Pinen mit der optischen Drehung α_2, destilliert wieder und mißt wieder die Drehung der α-Pinen-Fraktion (α_3). Man findet die Konzentration von α-Pinen in der Probe nach: Prozent α-Pinen $= (W_2/W_s) \cdot [(\alpha_3 - \alpha_2)/(\alpha_1 - \alpha_3)] \cdot 100$. — Zur Destillation reichen für α-Pinen-Oxydate einfache Vigreux-Kolonnen aus. Für Terpentine werden 1,20 m lange Podbielniak-Heligrid-Kolonnen empfohlen. Das Polarimeter soll auf $\pm 0{,}01°$ ablesbar sein. — Bei der Analyse eines Terpentins wird bei der 1. Destillation 30 min am Rückfluß gekocht (180 ml/Std. 20 mm Hg), dann werden 5% Destillat verworfen und 3 Fraktionen gesammelt (Dauer etwa 4 Std). Bei der 2. Destillation werden nach 45 min Kochen am Rückfluß 6 Fraktionen aufgefangen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1676—1678 (1959). Naval Stores Res. Station, Olustec, Fla. (USA). Johanna Sepp

Zur photometrischen Bestimmung von Prednison im Gemisch mit Cortison eignet sich nach B. Kakáč[1] die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure-Eisessig[2]. Das Verfahren ist außer zur Analyse pharmazeutischer Zubereitungen auch zur Untersuchung von Nährböden verwendbar. Von fremden Steroiden stören Hydrocortison, Oestradiol, Oesteron, Stilboestrol, 7-Dehydrocholesterol und Ergosterol. — *Aufstellung der Eichkurve.* Von der Stammlösung (10 mg Prednison in 50 ml Chloroform) werden in 6 Reagensgläser 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,2, 1,4 und 1,6 ml pipettiert, mit Chloroform auf 2 ml aufgefüllt und zur Trockne abgedampft. Dann werden je 6 ml frisch bereitete Reagenslösung [Schwefelsäure (D 1,84) + Eisessig im Volumen-Verhältnis 1:5] zugegeben, durchgeschüttelt und auf siedendem Wasserbad genau 1 Std erwärmt. Man läßt 20 min abkühlen und mißt dann in 1 cm-Küvetten im Hilger-Colorimeter mit Lichtfilter 603 (Blaugrün) gegen eine Vergleichslösung, die auf dieselbe Weise aus 2 ml Chloroform bereitet wurde. — *Bestimmung in Nährböden nach biologischer Transformation von Cortison in Prednison.* Eine Probe, die etwa 1 mg des Gemisches Cortison und Prednison enthält, wird mit Wasser auf 5 ml aufgefüllt und mit 10 ml Chloroform und 0,5—1 g wasserfreiem Natriumsulfat 2 min geschüttelt. Das Ausschütteln wird mit 10 ml Chloroform wiederholt, die Chloroformschichten werden vereinigt und 1 mal mit 8 ml 0,1 n NaOH-Lösung, dann 2 mal mit je 10 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit wenig Natriumsulfat wird filtriert. Das Filter wird mit Chloroform gewaschen und die gewonnene Lösung mit Chloroform auf 25 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Lösung werden abgedampft und wie beschrieben, weiter verarbeitet.

[1] Československ. Farmac. **8**, 427—430 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Forschungsinst. f. Pharmazie u. Biochem. Prag. — [2] Banes, D.: J. Amer. pharm. Assoc., sci. Edit. **42**, 669 (1953). — Szalkowski, C. R., M. G. O'Brien u. W. J. Mader: Analyt. Chemistry **27**, 944 (1955); vgl. diese Z. **151**, 461 (1956).
Z. Stejskal

Zur quantitativen Bestimmung des antiallergischen Arzneimittels Antistin M (N-Benzyl-N-phenylamino-methylimidazolmethylsulfonat) kann nach L. Szarras und H. Tatur[1] an Stelle des Kationits Amberlite IR-120 (Bestimmungsverfahren der „Ciba") der Austauscher polnischer Herkunft MK-II (aktive Gruppen-SO_3H; Austauschsvermögen 1,20 mval/g; Schwellungskoeffizient 1,7—1,8) angewandt

werden. Die Bestimmung beruht darauf, daß der Kationit die Imidazolionen zurückhält, während die Methylsulfosäure ins Eluat übergeht und dort mit 0,1 n NaOH-Lösung titrimetrisch ermittelt wird. Vor der Anwendung wird der Kationit mit 4 n Salzsäure bis zum Verschwinden der gelblichen Färbung im Eluat behandelt, dann mit 3,5 n Schwefelsäure regeneriert, mit dest. Wasser bis zum Erreichen des p_H-Wertes von 4 im Eluat ausgewaschen und schließlich an Luft getrocknet. 20 g des Kationits werden mit Wasser übergossen und dann in die Austauscherkolonne eingeschüttelt (Höhe des Austauscherbettes 30 cm, Durchmesser 1 cm). Die Einwaage der zu untersuchenden Probe (etwa 1 g) wird in 100 ml Wasser gelöst und die Lösung darauf mit der Geschwindigkeit 2 ml/min durch die Säule perkoliert. Das Eluat wird in einen 1,5 l-Kolben eingefangen, die Austauschersäule dann mit dest. Wasser durchgewaschen (bis zum p_H-Wert im Eluat von 4,0—4,5) und dieses Waschwasser zum ursprünglichen Eluat zugegeben. Die vereinten Flüssigkeiten werden mit 0,1 n NaOH-Maßlösung gegen Methylorange titriert. — Das Bestimmungsverfahren gibt Resultate, die mit denen der spektrophotometrischen Methode sehr gut übereinstimmen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 637—639 (1959) [Polnisch]. Pharmaz. Inst., Warszawa (Polen). M. Hřivnáč

Einige stickstoffhaltige Basen (Antipyrin, Pilocarpin, Coffein und Morphin) haben J. Čelechovský und D. Svobodová[1] photometrisch bestimmt durch Fällung als Phosphormolybdate, Maskierung des Reagensüberschusses mit Weinsäure und Überführung des Molybdäns im Niederschlag in Molybdänblau. Das Fällungsreagens ist die Tetra-trimolybdatophosphorsäure (TMF) von der Formel $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$, die aus dem Ammoniumsalz durch Kochen mit Königswasser, Eindampfen zur Kristallisation und Umkristallisieren aus heißem Wasser bereitet wird. Die Reagenslösung (1,155 g in 100 ml Lösung darf nicht länger als 2 Monate in Glasgefäßen aufbewahrt werden, da sich mit der Zeit die entsprechende Molybdatokieselsäure bildet. — *Bestimmung.* In einem Becherglas werden zu 5 ml TMF-Lösung 5 ml der zu untersuchenden Lösung mit einem Gehalt von 1—5 mg Antipyrin zugegeben. Nachdem der Niederschlag ausgefallen ist, setzt man 5 ml 1 m Weinsäurelösung zu und nach 8 min reduziert man mit 10 ml Zinn(II)-chloridlösung (2,85 g $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ + 30 ml konz. Salzsäure im Liter). Nach dem Auflösen des Niederschlages wird die Lösung zu 50 ml mit Wasser aufgefüllt und die Farbintensität bei 750 nm gemessen. Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung beträgt bei Antipyrin 1,52%, bei Pilocarpin 2,52% und bei Coffein 2,26%.

[1] Čsl. Farmac. **8**, 380—384 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Pharmaz. Fakultät Brünn (ČSR). Z. Stejskal

Für die Gehaltsbestimmung der technisch reinen Präparate von β-Picolin, γ-Picolin und 2,6-Lutidin empfiehlt K. A. Adey[1] die *kryoskopische Methode*, die einfach durchzuführen ist und genaue Resultate liefert. Für den meist geringen Wassergehalt w (Gew.-%) der Substanzen sind Korrekturen an dem Gefrierpunkt anzubringen. Der korrigierte Gefrierpunkt F_0 für die trockene Substanz ist $F_0 = F + wk$. Die k-Werte betragen für β-Picolin, γ-Picolin und 2,6-Lutidin 1,94, 2,55 bzw. 2,72. Die Wassergehalte sind unmittelbar *nach* der Gefrierpunktsbestimmung mit Hilfe der Karl Fischer-Methode zu bestimmen. Die technischen Produkte sind meist etwa 96—99%ig. Als Verunreinigungen kommen in Betracht: bei β-Picolin α- und γ-Picolin sowie 2,6-Lutidin, bei γ-Picolin α-, β-Picolin, 2,4- sowie 2,6-Lutidin, bei 2,6-Lutidin α-, β-, γ-Picolin und 2-Äthylpyridin. Nach den Untersuchungen des Verf. beeinflussen die verschiedenen Verunreinigungen den Gefrierpunkt des Hauptbestandteiles in gleicher Weise, so daß sie nicht getrennt erfaßt

werden müssen. Die Reingehalte in Molprozenten werden nach den folgenden Gleichungen berechnet: Mol-%β-Picolin = $100-(-18{,}20-F_0)/0{,}423$; Mol-%$\gamma$-Picolin = $100-(3{,}65-F_0)/0{,}544$; Mol-% 2,6-Lutidin = $100-(-6{,}10-F_0)/0{,}472$. ($-18{,}20$, $+3{,}64$, $-6{,}10°$ C sind die Gefrierpunkte der Reinsubstanz von β-Picolin, γ-Picolin bzw. 2,6-Lutidin.) — Die Gefrierpunkte werden in einem der üblichen Gefrierapparate unter Verwendung genauer, in 0,1° C geteilter Thermometer in bekannter Weise bestimmt. Die Originalarbeit enthält eine ausführliche Arbeitsvorschrift.

[1] Analyst **84**, 560—564 (1959). Midland Tar Distillers Ltd., Four Ashes, nr. Wolverhampton (England). A. Kurtenacker

Nicotin- und Isonicotinhydroxamsäure liefern nach J. Minczewski und Z. Skorko-Trybułowa[1] mit verschiedenen Kationen Farbreaktionen. Die mit Fe^{3+} und V^{5+} entstehenden Komplexe sind wasserlöslich. Die Nicotinhydroxamsäure (R) bildet mit Eisen die Komplexe FeR bei p_H 2—4 (Absorptionsmaximum bei 475 nm), FeR_2 bei p_H 3—5 (450 nm) und FeR_3 bei p_H 5—5,5 (430 nm). Mit Vanadium entstehen die Komplexe VR_2 bei p_H 3,5—4,5 (480 nm) und VR_3 bei p_H 7,5—8,3 (515 nm). Die besonders beständigen Komplexe FeR_3 und VR_3 befolgen in den Konzentrationsbereichen 1—10 μg/ml das Beersche Gesetz und können zur Bestimmung der Metalle dienen. Ausführliche Mitteilung ist in Aussicht gestellt.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **4**, 653—654 (1959) [Polnisch]. (Mit eng. Zus.fass.) Polytechn. Warschau (Polen). H. Freytag

Die polarographische Bestimmung von 6-Azauracil (3,5-Dioxo-2,3,4,5-tetrahydro-1,2,4-triazin) beschreibt F. Icha[1]. Das 6-Azauracil bildet im p_H-Bereiche von 1,95 bis etwa 10 eine gut entwickelte polarographische Stufe, die dem Verbrauch von 2 Elektronen entspricht. In der Pufferlösung nach Britton-Robinson von p_H 7,2 beträgt das Halbstufenpotential $-1{,}18$ V. Die Stufenhöhe ist der Konzentration direkt proportional. — *Ausführung.* Vor der Bestimmung wird die Probe im Vakuum (1 mm Hg-Druck) 2 Std bei 60° C getrocknet. Dann werden etwa 115 mg genau abgewogen, in einem 100 ml-Meßkolben in warmem Wasser gelöst und nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt. Auf dieselbe Weise wird die Standardlösung unter Anwendung von ganz reinem Stoff (Schmelzpunkt 272° C) bereitet. Von jeder Lösung wird 1 ml im polarographischen Gefäß mit 9 ml Pufferlösung nach Britton-Robinson von p_H 7—8 versetzt. Der Sauerstoff wird mit Stickstoff beseitigt und die Reduktionsstufe von $-0{,}8$ V an registriert. Etwa anwesende Uracil-4-carbonsäure stört nicht.

[1] Čsl. Farmac. **8**, 384—385 (1959) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Penicilin VEB, Roztoky bei Prag. Z. Stejskal

Alkaloide. *Über den Nachweis von Alkaloiden und verwandten Verbindungen* mittels der Papierchromatographie und der UV-Spektrophotometrie berichten R. Hilf, F. F. Castano und G. A. Lightbourn[1]. — *Biologische Flüssigkeiten und Gewebe* müssen zur Chromatographie vorbereitet werden, indem z. B. 10—30 ml *Urin* oder 25 ml *Blut* mit Wasser auf 50 ml verdünnt werden. Diese Lösung wird in einen 250 ml-Schliffrundkolben gegeben und nach Zugabe von 5 ml konz. Salzsäure 2—3 Std am Rückflußkühler gekocht. Das filtrierte Hydrolysat wird dann 5mal mit 15—25 ml Äther extrahiert. Die Ätherauszüge werden verworfen. Nach Einstellung der Probenlösung auf p_H 11 mit 12 n Natronlauge wird wieder 5mal mit 15—25 ml Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Auszüge enthalten dann

alle basischen Alkaloide. Nach Einstellen des Rückstandes auf p_H 9 mit konz. Salzsäure wird 5mal mit 15—25 ml einer Mischung von 4 Vol Chloroform und 1 Vol 95%igem Äthanol ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge enthalten die amphoteren Alkaloide. Nach Verdampfung der Lösungsmittel werden die Rückstände mit 95%igem Äthanol in 10 ml-Bechergläser übergeführt und zur Trockne gebracht. Diese Rückstände werden weiter für die Chromatographie im Exsiccator getrocknet. Nach Lösung in 0,1—0,2 ml absol. Äthanol werden 10 μl auf gepuffertes Chromatographiepapier aufgetragen. Für die absteigende Chromatographie werden 4 verschiedene p_H-Stufen benötigt, wozu folgende Pufferlösungen dienen: 1. p_H 3,0: 790 ml 0,1 m Citronensäurelösung mit 0,2 m Dinatriumhydrogenphosphat auf 1 l verdünnt; 2. p_H 5,0: 480 ml 0,1 m Citronensäurelösung wie 1. auf 1 l verdünnt; 3. p_H 6,5: 680 ml 0,066 m Kaliumdihydrogenphosphat mit 0,066 m Dinatriumhydrogenphosphat auf 1 l aufgefüllt; 4. p_H 7,5: 164 ml 0,066 m Kaliumdihydrogenphosphat mit 0,066 m Dinatriumhydrogenphosphat auf 1 l aufgefüllt. Mit diesen Lösungen werden Chromatographierstreifen getränkt und getrocknet. Nach Auftragen der Startpunkte werden diese mit einem Haartrockner getrocknet. Zur Trennung dient n-Butanol, das mit der betreffenden Pufferlösung gesättigt wird. Die Papierstreifen werden 1—3 Std in den Chromatographiergefäßen mit wassergesätt. Butanol äquilibriert. Dann wird das Laufmittel in den Trog gegeben. Nach 16 Std (am besten über Nacht) werden die Streifen an der Luft getrocknet und mit Jodoplatinat-Reagens besprüht. Dies wird aus 45 ml 10%iger Kaliumjodidlösung, 5 ml 5%iger Platinchloridlösung und 100 ml Wasser bereitet. Die *Alkaloide* und *Antihistamine* geben einen dunkelblauen Fleck auf rosa Untergrund. Die dunkelste Stelle wird zur Ermittlung des R_f-Wertes benutzt. Die gefärbten Flecke werden ausgeschnitten und zerkleinert. In 50 ml-Bechergläsern werden diese mit 3 ml einer Lösung von 2% Na_2SO_3 in gesätt. Natriumboratlösung behandelt. Die überstehende Lösung wird in einen Scheidetrichter gegeben. Nach Wiederholung dieser Extraktion werden die vereinigten Auszüge 2mal mit je 15 ml Chloroform-Äthanol ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden mit 5 ml 0,5 n Salzsäure versetzt. Nach Abtrennung der Lösungsmittelschicht kann in der Säureschicht die UV-Absorption gemessen werden. Zum Vergleich dient ein ebenso behandelter und extrahierter Papierstreifen. Für 15 Alkaloide und Antihistamine sind die R_f-Werte für die 4 p_H-Stufen angegeben.

[1] J. Lab. clin. Med. **54**, 634—639 (1959). U.S. Army Area Med. Lab., Fort Baker, Calif. (USA). B. Rossmann

Über Kaliumfällungsmittel als Alkaloidreagentien berichten L. Rosenthaler und F. Lüdy-Tenger[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Die Verff. verwenden Kupfer(I)-jodid-Natriumthiosulfat (I) und Kupfer(I)-thiosulfat-Natriumjodid (II) als Reagentien. Zur Herstellung von *Reagens I* fügt man zu einer wäßrigen Aufschlämmung von Kupfer(I)-jodid soviel $Na_2S_2O_3$, daß noch etwas CuJ ungelöst bleibt und filtriert. Das *Reagens II* muß immer frisch wie folgt hergestellt werden: Man mischt die wäßrigen Lösungen von äquivalenten Mengen Kupfer(II)-sulfat und Natriumthiosulfat, setzt etwas Alkohol zu und filtriert die gelbgrüne Verbindung ab. Jetzt wird zu einer 10%igen wäßrigen Natriumjodidlösung soviel von der gelbgrünen Fällung zugesetzt, daß noch etwas ungelöst bleibt und filtriert. — Die mit I erhaltenen Fällungen enthalten im Gegensatz zu den mit II erhaltenen Jod. Zur Erkennung von Alkaloiden bis zu Grenzkonzentrationen von 1:50000 haben die Verff. I und II herangezogen. Es sind 37 Pflanzenbasen und 20 synthetische basische Stoffe geprüft worden. Als neue Identifizierungsreaktionen geben die Verff. die Reaktionen von *Tropacocain* und *Berberin* mit I oder II bzw. von *Hydrastinin*, *Morphin*, *Narcotin* und *Strychnin* mit II an. Alle Produkte zersetzen sich beim

Erwärmen. Beide Reagentien geben mit Kalium kristalline Fällungen, mit Ammonium reagiert nur Reagens II.

[1] Schweiz. Apotheker-Ztg. **97**, 1023—1025 (1959). Univ. Bern (Schweiz). — [2] Rosenthaler, L., u. F. Lüdy-Tenger: Pharmac. Acta Helvetiae **32**, 35 (1957); vgl. diese Z. **158**, 139 (1957). Klaus Brodersen

Zur Gehaltsbestimmung von Alkaloidtinkturen und galenischen Präparaten verwenden J. Majer, M. Šaršunová und J. Tölgyessy[1] die *radiometrische Analyse.* Die Verff. bestimmen den Alkaloidgehalt in *Tinctura Belladonae, Chinae, Strichni, Opii* sowie *Extractum Chinae fluidum, Strychni spissum* und *Opii siccum* durch Fällung mit 0,1 m *Kaliumjodowismutatlösung,* die mit ^{131}Jod radioaktiv markiert ist bzw. bei Tinctura Belladonae mit ^{32}P markierte Phosphorwolframsäure, indem sie in den überstehenden Lösungen das nicht verbrauchte Fällungsreagens durch Messung der Aktivität ermitteln. — Weiterhin berichten die Verff. über Halogenbestimmungen mit ^{110}Ag-Silbernitratlösung als Reagens in *Sirupus Bromoformii, Sirupus Serpylli comp., Linimentum chloroformiatum, Linimentum Capsici* und *Aqua Amygdalarum amararum.* Die Arbeitsvorschriften sind im Original angegeben.

[1] Pharmazie **14**, 218—221 (1959). Pharm. Fak. und TH. Bratislava (ČSR). Klaus Brodersen

Zur Gehaltsbestimmung von Coffein und Theobromin durch visuelle Titration mit Perchlorsäurelösung in wasserfreiem Medium empfehlen M. Rink und R. Lux[1] folgende *Arbeitsweise. Coffein.* 0,2 g Probe werden unter Erwärmen in 20 ml absol. Benzol gelöst, nach dem Erkalten mit 2—3 Tr. Indicatorlösung (siehe unten) versetzt und mit 0,1 n Perchlorsäurelösung (siehe unten) bis zum Farbumschlag titriert. — *Theobromin.* 0,2 g Probe werden unter Erwärmen und Umschütteln in 5 ml wasserfreiem Eisessig (siehe unten) gelöst und nach Zusatz von 25 ml heißem absol. Benzol und 2—3 Tr. Indicatorlösung heiß mit 0,1 n Perchlorsäure titriert. — *Wasserfreier Eisessig.* 1000 g Eisessig p.a., mindestens 96%ig, werden mit 285 g Acetanhydrid versetzt. Die Lösung ist nach 48stündigem Stehen verwendbar. — *Indicatorlösung.* Man verwendet am besten eine 0,5%ige chloroformige Sudan III-Lösung oder 0.5%ige Malachitgrün- bzw. Nilblau A-Lösung in Eisessig. — *0,1 n Perchlorsäurelösung.* 14,3 g 70%ige Perchlorsäurelösung werden unter Kühlen mit 200 ml wasserfreiem Eisessig verdünnt und nach Zusatz von 31 g Acetanhydrid mit wasserfreiem Eisessig zu 1000 ml aufgefüllt. Nach 24 Std wird die Lösung gegen Kaliumhydrogenphthalat (etwa 0,4 g in 20 ml wasserfreiem Eisessig lösen) eingestellt.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 1051—1054 (1959). Pharmaz. Inst., Univ. Bonn. H. Garschagen

Eine chromatographisch-spektrophotometrische Methode zur Trennung und Bestimmung von Coffein (I), Theophyllin (II) und Theobromin (III) geben A. J. Shingler und J. K. Carlton[1] bekannt. — *Arbeitsweise.* Man verreibt 20 g trockene Kieselsäure (Ramsey und Patterson) mit 12,5 ml dest. Wasser und teigt die Anreibung mit soviel Chloroform an, das zuvor mit $^1/_{10}$ seines Volumens dest. Wasser gewaschen worden ist (Clf), daß ein fließbarer Brei entsteht. Diesen füllt man unter Vermeidung von Luftblasen in eine 100 ml-Bürette von 1,5 cm ⌀ und 68 cm Länge, die man vorher mit einem Clf-getränkten Wattebausch beschickt hat. Dann entfernt man durch den Bürettenhahn den Clf-Überschuß durch Nachdrücken mit Stickstoff, bis die Absorptionssäule gerade noch mit Clf bedeckt ist und bringt eine Filtrierpapierscheibe vom Durchmesser der Bürette auf die Spitze der

Säule. Nun wäscht man die Kolonne mit Clf, bis dieses bei 276,5 nm keine UV-Absorption mehr zeigt, wozu etwa 35 ml benötigt werden. Nach Schließen des Hahnes überschichtet man die Kieselsäure mit 3 ml Clf, verreibt 2 ml der zu analysierenden Lösung mit 3,2 g Kieselsäure, bringt die Anreibung unter Nachspülen mit Clf quantitativ auf die Spitze der Kolonne und eluiert mit Clf. Die ersten 10 ml des Eluates dienen als Blindprobe, dann sammelt man Fraktionen zu je 5 ml. Man ermittelt, bei Fraktion 10 beginnend, die UV-Absorption jeder weiteren Fraktion und unterbricht die Elution, wenn die Absorptionen der letzten Fraktion bei 310 nm und bei 276,5 nm gleich sind, was meist bei der 12. Fraktion der Fall ist. Nun ist das gesamte I ausgewaschen und kann durch Messung der UV-Absorption der vereinigten Fraktionen ermittelt werden. Seine molekulare Absorption bei 276,5 nm beträgt 487. Die weitere Elution erfolgt nunmehr mit Clf, dem 5% Butanol zugesetzt wurden. Bei analoger Fortsetzung der Elution erhält man II in den Fraktionen 17–22 (mol. Absorption bei 276,5 nm 575) und III in den Fraktionen 24–34 (mol. Absorption bei 276,5 nm 537). Das Original enthält Elutionsdiagramme und Tabellen mit Analysenwerten. Im Bereich von 10 bis 2500 ppm wurden gute Resultate erhalten.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1679–1680 (1959). Coca-Cola Co., Atlanta, Ga. u. Univ. New Orleans, La. (USA). K. Söllner

Die Bestimmung von Coffein und Antipyrin in Gegenwart von Phenacetin untersucht W. Kamp[1]. Die zu untersuchende wäßrige Lösung wird auf eine Säule mit Dowex 50X2 (100–200 mesh) in der Eisen(III)-form bei 70° C gegeben. *Coffein* und *Phenacetin* werden mit Wasser ausgewaschen, während *Antipyrin* mit 3 n Ammoniak-0,1 m Ammoniumacetatlösung eluiert und nach Abdampfen des Lösungsmittels bromatometrisch bestimmt wird[2]. Die coffein- und phenacetinhaltige Lösung wird zur Trockne gebracht, mit 0,5 n Salzsäure hydrolysiert und nach Abkühlung und Verdünnung mit Wasser auf eine Dowex 50X2-Säule in der H-Form bei p_H 1 gegeben. Darauf wird mit 0,1 n Salzsäure und Wasser gewaschen und das Coffein mit 1 n Essigsäure-0,1 m Ammoniumacetatlösung eluiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird das Coffein gravimetrisch bestimmt. Danach kann noch *p-Phenetidin* mit 1 n Ammoniaklösung in 96%igem Alkohol eluiert und nach B. B. Brodie und J. Axelrod[3] ermittelt werden.

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 521–525 (1959). Pharmac. Lab., Univ. Utrecht (Holland). — [2] Schulek, E., J. Kovács u. P. Rózsa: Diese Z. **121**, 17 (1941). — [3] J. Pharmacol. exp. Therapeut. **97**, 58 (1949). B. Rossmann

Die Kontrolle von Injektionen und anderen pharmazeutischen Zubereitungen mit Hilfe der UV-Spektrophotometrie als analytische Standardmethode beschreiben H. J. van der Pol und R. F. Rekker[1] an dem Beispiel der *Atropinsulfat-Injektion*. – *Ausführung.* Zunächst wurde das UV-Absorptionsspektrum von 1 m Atropinsulfatlösung in Wasser aufgenommen. Die Maxima liegen bei 246, 251, 257 und 263 nm. Die Minima liegen bei 244, 248, 254 und 261 nm. Die Spitze bei 257 (256,5) nm ist sehr scharf. Da Atropinlösungen Abweichungen vom Beerschen Gesetz zeigen, muß für jede Konzentration die entsprechende Extinktion ($E_{1\,cm}^{1\%}$) ermittelt werden. Für die Eichung wird eine Lösung der Atropinbase genommen, deren Gehalt man durch eine Titration ermittelt hat. Es werden dann die Fehlermöglichkeiten durch äußere Einflüsse (Abfüllen, Sterilisieren, Kochsalzgehalt usw.) erörtert, eine Rechenoperation zur Berücksichtigung dieser Einflüsse wird ausgearbeitet, die als sogenannte Untergrundkorrektur bezeichnet wird. Die Messungen

der unverdünnten Ampullenfüllungen werden in 20 mm-Quarzküvetten gegen dest. Wasser vorgenommen und die Extinktionen bei den Maxima 251, 257 und 263 nm in 0,2 nm-Abständen mit großer Sorgfalt gemessen, die Korrekturfaktoren in die gegebene Formel eingesetzt und der Prozentgehalt errechnet. Ampullen einer Serie gaben mit verschiedenen Sterilisationszeiten ($^1/_2$—3 Std im Wasserdampfstrom) übereinstimmende Ergebnisse. Ampullen mit 2jähriger Lagerung bei Raumtemperatur ergaben die gleichen Meßwerte wie frisch bereitete Lösungen, so daß über diesen Zeitraum keine Zersetzung zu befürchten ist.

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 845—852 (1959). Res. Dep. Brocades-Stheeman u. Pharm., Amsterdam (Holland). H. Pohl

Für die Bestimmung von Hyoscyamin und Scopolamin nebeneinander in Drogen entwickeln J. W. de Bruyn und J. G. van Hall[1] eine Methode unter Verwendung der Verfahren von A. Häussler[2] und S. P. Dijkstra[3]. — *Arbeitsvorschrift. Bestimmung in Datura- und Scopolia-Drogen.* Die Untersuchungslösung wird mit Ammoniak alkalisch gemacht und 2mal mit je 10 ml Chloroform ausgeschüttelt. Man trennt die Phasen und schüttelt die Chloroformphase 2mal mit je 10 ml 0,04 n Salzsäure und die wäßrige Lösung mit 2mal 10 ml Chloroform und einem Überschuß Ammoniak aus. Das Chloroform wird abgedampft, der Rückstand in wenig Chloroform gelöst und wiederum zur Trockne gebracht. Den Rückstand löst man unter Erwärmen in 96%igem Alkohol, überführt ihn in einen gewogenen Schliffkolben und dampft auf 0,3—0,4 ml ein (bei Scopolia-Proben auf 2 ml). Der Kolben wird nach dem Abkühlen wieder gewogen. 25 μl dieser Lösung werden mit einer Mikropipette auf das Chromatographiepapier aufgetragen (Schl. & Sch. 2043 b Mgl, 40×10 cm). Als Laufmittel dient n-Butanol-Eisessig (10:1) mit Wasser gesättigt. — Den Rest der Lösung spült man mit gegen Mischindicator neutralisiertem Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben über und titriert aus einer Semimikrobürette mit 0,01 n Salzsäure. Man berechnet die Gesamtalkaloide in 25 μl. Das Auslaufvolumen der Pipette wird vorher genau bestimmt. — Nach der chromatographischen Trennung werden die Streifen getrocknet, und der Indicatorstreifen wird mit Dragendorff-Reagens besprüht. Die entsprechenden Papierstückchen werden ausgeschnitten, in einen Scheidetrichter gebracht und mit 3 ml Wasser und 3 ml Acetatpufferlösung (p_H 4,6) übergossen. Dann gibt man 3 ml gesätt. wäßrige Tropäolin-00-Lösung dazu und schüttelt 4mal mit 5 ml reinstem Chloroform aus. Man sammelt die Chloroformlösungen in einem 25 ml-Meßkolben und gibt 2 ml (bei Auftreten einer Trübung 4 ml) einer Mischung von 1 ml konz. Schwefelsäure und 99 ml Methanol zu und füllt mit Chloroform auf. Die rotviolette Lösung wird in einem Colorimeter bei 545 nm gemessen und der Gehalt aus einer Eichkurve für 10—150 μg Alkaloid entnommen. Zum gefundenen Wert zählt man 10% hinzu. Die Eichkurven für Hyoscyamin und Scopolamin sind verschieden. Die Absorption von Hyoscyamin ist fast 2mal so groß. Hyoscyamin bildet einen 2:1-Komplex, Scopolamin einen 1:1-Komplex. — Bei *Datura-Drogen mit hohem Scopolamingehalt* kann man eine abgekürzte Bestimmungsmethode ohne papierchromatographische Trennung anwenden. Bei p_H 8 läßt sich Hyoscyamin mit Methylorange an Stelle von Tropäolin 00 bestimmen, während Scopolamin nicht reagiert. — *Ausführung.* Die wie oben erhaltene alkoholische Lösung der Alkaloide wird in einem 20 ml-Meßkolben aufgefüllt. Man entnimmt 1 ml, dampft zur Trockne ein und löst den Rückstand unter Erwärmen in Chloroform. In dieser Lösung bestimmt man Hyoscyamin wie oben colorimetrisch, jedoch unter Verwendung von Methylorange und einer Pufferösung vom p_H 8. Die Extinktion wird bei 535 nm gemessen. Die restlichen 19 ml

werden auf etwa 2 ml eingedampft, mit Wasser verdünnt und mit 0,01 n Salzsäure titriert. Daraus kann die Gesamtalkaloidmenge errechnet werden.

[1] Pharmac. Weekbl. **94**, 262—269 (1959) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Gartenbau, Wageningen (Holland). — [2] Dtsch. Apotheker-Ztg. **97**, 729 (1957); vgl. diese Z. **161**, 235 (1958). — [3] Pharmac. Weekbl. **86**, 129 (1951).

Margot Zimmermann

Die Bestimmung von Tropanalkaloiden neben Morphin in pharmazeutischen Injektionslösungen läßt sich nach E. Sjöström und A. Randell[1] mit Hilfe von Ionenaustauschern durchführen. — *Arbeitsweise.* 2—4 ml der Injektionslösung versetzt man mit 100—150 ml Methanol und gibt die Lösung auf eine Anionen-Austauschersäule (Dowex 1 X-8; 6×110 mm, 50—100 mesh). Die durchgelaufene Lösung wird dann sofort auf eine Kationen-Austauschersäule (Dowex 50 X-4; H^+-Form; 50—100 mesh) gegeben. Die Anionitsäule wird mit etwa 50 ml Methanol ausgewaschen, das ebenfalls die Kationitsäule durchlaufen muß. Aus der Kationitsäule werden die Tropanalkaloide mit einer Lösung von 60 ml konz. Ammoniak, die auf 100 ml mit Methanol verdünnt worden ist, herausgelöst. Das Eluat wird auf 100 ml aufgefüllt und von diesem werden 10 ml auf dem Wasserbad vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand, der etwa 0,06—0,14 mg Alkaloid enthalten soll, wird mit 0,6 ml rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad behandelt und vom Überschuß der Säure befreit. Dann wird in 10 ml 50%igem Äthanol gelöst und mit 5 ml 10%iger Salzsäure und 0,3 g Zinkstaub versetzt. Das mit Uhrglas bedeckte Becherglas erwärmt man 10 min auf dem Wasserbad, kühlt auf Zimmertemperatur ab und filtriert in einen 25 ml-Meßkolben. Nach Nachwaschen mit 2mal 3 ml Wasser wird 1 ml 1%ige Natriumnitritlösung zugesetzt und 10 min stehengelassen. Nun gibt man 1 ml 2,5%ige Ammoniumsulfamatlösung und nach 10 min 1 ml 1%ige N-(1-Naphthyl)-äthylendiamindihydrochloridlösung zu und mißt die Extinktion bei 550 nm nach 30 min. Eine Leerprobe und Vergleichsproben werden gleichzeitig angefertigt. Zur Morphinbestimmung wird die Säule mit 0,33 m Borsäurelösung in absolutem Methanol ausgewaschen. Nach Verdunstung des Lösungsmittels kann das Morphin bestimmt werden; die Säule wird durch die Borsäurelösung gleichzeitig regeneriert.

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **48**, 445—448 (1959). Lääketehdas Orion Oy, Helsinki (Finnland). B. Rossmann

Bei der alkalischen Hydrolyse des Reserpins erhielt R. C. D'Alessio-de-Carnevale-Bonino[1] 2 gut kristallisierte Verbindungen, die *3.4.5-Trimethoxybenzoesäure* und das Hydrochlorid der *Reserpinsäure*. Die erste wurde an den Reaktionen der Gallensäure und der Charakteristik der Methoxygruppen zuerkannt, die letzte an Farbreaktionen, die auf der Reaktion des Indolkernes beruhten. Der Verf. beschreibt eingehend verschiedene Nachweisreaktionen für beide Verbindungen. Für die *3.4.5-Trimethoxybenzoesäure* empfiehlt er schließlich die Reaktion mit verd. Formaldehyd, bei der man in konz. Schwefelsäure und beim Erhitzen im siedenden Wasserbad eine blaue Färbung erhält. Für die *Reserpinsäure* wird die Reaktion mit Glyoxylsäure vorgeschlagen, die eine blaue Färbung ergibt. Mit *Reserpin* entsteht eine grün-blaue Färbung. Mit Xanthydrol nach Arreguine wird die wäßrige Lösung rosa gefärbt und die Chloroformlösung gelb, beide fluorescieren im UV-Licht.

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **24**, 33—40 (1959). Univ. Buenos Aires (Argentinien).

Irmgard Pfitzer

Über die Analytik der Mutterkornalkaloide vom Clavintyp berichtet R. Voigt[1]. Die Clavine können eingeteilt werden in die Gruppe der mit Ammoniak aus Weinsäurelösung fällbaren und in die Gruppe der nicht fällbaren Alkaloidbasen. Eine

Abtrennung der Clavine sowie ihre Isolierung gelingt mit Hilfe der Papierchromatographie. Es werden folgende 5 Trennungssysteme verwendet: System 1: Äther-Aceton-Wasser (2:4:2), Schl. & Sch.-Papier 2043 b/m mit 0,2%iger Weinsäurelösung getränkt, aufsteigende Methode, Laufzeit auf Breitkeilstreifen etwa 8 Std. — System 2: Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5), Streifen unbehandelt, aufsteigende Methode, Laufzeit auf Breitkeilstreifen etwa 24 Std. — System 3: Wassergesätt. Chloroform, Papier mit Pufferlösung (McIlvaine-Puffer, p_H 7) behandelt, aufsteigende Methode, Laufzeit auf Breitkeilstreifen etwa 5 Std. — System 4: Äthylacetat-Wasser (1:1), Papier unbehandelt, aufsteigende Methode, Laufzeit auf Breitkeilstreifen etwa 5 Std. — System 5: Chloroform, Papier mit 50 Vol-%iger äthanolischer Formamidlösung behandelt, absteigende Methode, 25 Std Durchlaufchromatogramm, Papierbögen 18×30 cm (keine Breitkeilstreifen). In einer größeren Übersicht sind die in den letzten Jahrzehnten aufgefundenen Mutterkornalkaloide und ihre analytischen Daten zusammengestellt.

[1] Pharmazie **14**, 607—617 (1959). Humboldt-Univ., Berlin. JOHANNA SEPP

4. Analyse von biologischem Material

Die komplexometrische Bestimmung des Natriums im Blutserum (Fällung als Natrium-Zink-Uranylacetat, Titration des Zinks mit Dinatriumäthylendiamintetraacetatdihydrat (ÄDTA) unter Verwendung von Dithizon als Indicator) führen M. DUGANDŽIĆ, H. FLASCHKA und A. HOLASEK[1] durch. — *Arbeitsweise.* Man pipettiert 0,2 ml Serum zu 0,6 ml 20%iger Trichloressigsäure in ein Zentrifugenglas, läßt einige Minuten stehen und zentrifugiert. Zu 0,2 ml der überstehenden Lösung gibt man in einem 25 ml-Kolben 2 ml Fällungsreagens (siehe unten), von dem nichts an die Gefäßwandung kommen soll, schwenkt vorsichtig um und läßt über Nacht verschlossen stehen. Dann saugt man den Niederschlag mit Hilfe eines Filterstäbchens B 2 (Hersteller P. Haack, Wien) an der Wasserstrahlpumpe ab, gibt 3 mal 3 ml Waschflüssigkeit (siehe unten) in den Kolben und saugt ab. Das Filterstäbchen wird von der Pumpe abgenommen, jedoch im Kolben belassen. Man erhitzt mit 5 ml Wasser bis fast zum Sieden, nimmt das Stäbchen heraus und spült es mit einigen Millilitern Wasser ab. Die so gewonnene Lösung (etwa 10 ml) wird mit 10 ml Wasser und 30 ml 96%igem Äthanol quantitativ in ein Kölbchen übergeführt, das einige Tropfen Indicator (konzentrierte Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff), 3—5 ml 96%iges Äthanol und 1 ml Acetatpuffer (10 ml Eisessig und 5 g Natriumacetat zu 100 ml in Wasser gelöst) enthält. Man titriert mit 0,001 m ÄDTA-Lösung (372,5 mg Dinatriumsalz zu 1 l in Wasser gelöst; Kunststoffgefäße!), bis zum Umschlag von Rot nach Grüngelb. Zur Berechnung multipliziert man den Verbrauch in Milliliter mit 20 oder 46 und erhält entweder mÄq. Na/l Serum oder Milligramm-Prozent Na. Der Reagentienblindwert ist abzuziehen. — *Fällungsreagens.* Lösung A. 77 g Uranylacetat und 11 ml Eisessig zu 500 ml mit Wasser in der Hitze gelöst. Lösung B. 231 g Zinkacetat und 7 ml Eisessig zu 500 ml mit Wasser in der Hitze gelöst. Beide Lösungen werden heiß gemischt, 24 Std bei Zimmertemperatur stehen gelassen und gegebenenfalls filtriert. — *Waschflüssigkeit.* Man löst 100 mg Natriumchlorid in möglichst wenig Wasser und setzt mindestens das 10fache Volumen Fällungsreagens zu. Der entstehende Niederschlag von Natrium-Zink-Uranylacetat wird abgenutscht, mindestens 5 mal mit je 5 ml Äthanol gewaschen und $^1/_2$ Std in Äthanol geschüttelt, so daß eine gesätt. Lösung entsteht. Man filtriert und bewahrt die Lösung gut verschlossen auf.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 819—822 (1959). Med.-chem. Inst. und Pregl-Lab., Univ. Graz (Österreicht). URSULA BAUMANN

Über die Diffusion von Natrium und Kalium beim Menschen und ihre Bestimmung unter Anwendung von ^{24}Na und ^{42}K nach chromatographischer Trennung berichtet C. Sautier[1]. Verf. injiziert radioaktiv markiertes Natrium- und Kaliumchlorid (aus den entsprechenden Carbonaten hergestellt) intravenös und entnimmt nach 0,5; 1; 2; 3 und 20 Std *Blut-* und *Harnproben*, in denen er Aktivität und Konzentration von Na^+ und K^+ bestimmt. Im Blut trennt Verf. Na und K über Dowex 50-12 X (100—200 mesh) an einer 14×75 mm Säule bei einer Durchflußrate von 1,4 ml/min. Zuerst läßt sich Na mit 0,24 n Salzsäure (300 ml, Gipfel bei $\sim$ 150 ml) und dann K mit 0,9 n Salzsäure ($\sim$ 150 ml, Gipfel bei $\sim$ 70 ml) eluieren. Die Trennung ist nicht ganz scharf. Das Natriumeluat enthält $<$ 0,1 mÄquivalent K und das Kaliumeluat $<$ 0,5 m Äquivalent Na. Bei den geringen Mengen im Harn ist eine Trennung nicht nötig, man kommt bei der Aktivitätsbestimmung mit einem Aluminiumfilter aus. Die Versuchsanordnung ist genau beschrieben. Verf. stellt in einer Tabelle die gefundenen Werte beim Gesunden und einigen Kranken zusammen.

[1] Chim. analytique **41**, 368—373 (1959). Fac. Med. Paris (Frankreich).

E. Müller, Würzburg

Bestimmung des ionisierten Magnesiums im Plasma. Zur Bestimmung verwenden P. Baum, R. Czok und H. Nieth[1] die Methode von P. Baum und R. Czok[2], die auf der Eigenschaft der Magnesiumionen beruht, die Isocitronensäure-Dehydrogenase zu aktivieren. Die durch das Ferment katalysierte Reaktion ist in ihrer Geschwindigkeit im Bereich von $1—30 \cdot 10^{-6}$ Mol Mg^{2+}/l dem Logarithmus der Mg-Konz. proportional. Infolge der Empfindlichkeit der Methode genügen 0,05 ml Plasma, um in getrennten Ansätzen Doppelbestimmungen des Gesamtmagnesiums und seines ionisierten Anteils durchzuführen. — An einigen Beispielen wird die klinische Bedeutung der Mg^{2+}-Bestimmung gezeigt.

[1] Klin. Wschr. **38**, 90 (1960). Univ. Marburg. — [2] Biochem. Z. **332**, 121 (1959); vgl. nachstehendes Referat.

A. Kurtenacker

Die enzymatische Bestimmung von „ionisiertem" Magnesium im Plasma unter Verwendung des katalytischen Effektes des Magnesiumions auf die Umsetzungsgeschwindigkeit der Isocitronensäuredehydrogenase, beschreiben P. Baum und R. Czok[1]. Das ionisierte Magnesium wird im Oxalatplasma direkt, das Gesamtmagnesium nach Enteiweißung oder Ultrafiltration des Plasmas bestimmt. Die Werte liegen bei Normalpersonen zwischen 1,28—2,30 mÄq. Gesamt-Mg/l, wovon 60—100% auf ionisiertes Mg entfallen. Die Fehlerbreite beträgt $\pm$ 3,2%. — *Arbeitsweise. 1. Herstellung der Isocitronensäure-Dehydrogenase.* Man folgt zunächst der Vorschrift von Siebert[2] bis zum 1. Methanolschritt. Äthylendiamintetraacetat wird nicht zugegeben. Die ammoniumsulfathaltige (40% Sättigung) Suspension (p_H 5,75) wird bei 0—4° C gegen fließenden 0,01 m Phosphatpuffer (p_H 5,8) 90 bis 120 min dialysiert, dann bis zur Gewichtskonstanz lyophilisiert und getrocknet. 2 mg des trockenen Präparates löst man in 1 ml 0,08 m DL-Isocitratlösung in 0,05 m Triäthanolaminpuffer (p_H 7,4) und friert es ein. Es ist 8—10 Monate im Kühlraum haltbar, wobei es höchstens 5% Aktivität verliert. *2. Vorbereitung des Plasmas.* Vollblut wird unmittelbar nach der Entnahme 10:1 mit 0,1 m Natriumoxalatlösung vermischt und das Plasma spätestens 2 Std danach abgetrennt. Zur Bestimmung des ionisierten Mg wird 0,01 ml direkt in den Versuch eingesetzt. Vor Bestimmung des Gesamt-Mg verdünnt man 0,01 ml Oxalatplasma mit Wasser, fällt die Proteine mit Trichloressigsäure (Endkonzentration 3%ig) und zentrifugiert nach 10 min ab. Das Sediment wird mit 3%iger Trichloressigsäure gewaschen, beide Überstände werden vereinigt und 30 min bei 120° C, dann bei 80° C zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in einer abgemessenen Menge Wasser gelöst und

direkt zur Testmischung gegeben. *3. Die Testlösung* enthält 0,01 ml Serum (siehe oben) 1,30 mM D-Isocitratlösung, 0 20 mM Triphosphorpyridinnucleotidlösung (13 mg/ml), 50,00 mM Triäthanolaminpuffer und Fermentlösung (35 μg Protein/ml). Das Gesamtvolumen soll 1,7 ml betragen, das p_H 7,45 $\pm$ 0,01. Die Messung wird in einer 10 mm-Küvette bei 25° C $\pm$ 0,50 mit einer Wellenlänge von 340 bzw. 366 nm nach der Methode von WARBURG[3] durchgeführt. Bei der Aufstellung der Eichkurven enthält das Testgemisch 0,001—0,03 mM $MgCl_2$-Lösungen statt Plasma. — *D,L-Isocitratlösung.* 348 mg D,L-Isocitronensäure löst man in einem 25 ml-Meßkolben in wenig Wasser, stellt mit Natron- oder Kalilauge auf p_H 9—10 ein, erhitzt 10 min auf 100° C (Wasserbad), wobei das p_H durch Alkalizugabe immer über 7 gehalten werden muß, läßt abkühlen, stellt auf p_H 7,4 ein und friert ein.

[1] Biochem. Z. **332**, 121—130 (1959). Univ. Marburg/Lahn. — [2] SIEBERT, G., J. DUBUC, R. C. WARNER und G. W. E. PLAUT: J. biol. Chemistry **226**, 965 (1957). — [3] WARBURG, O.: Enzymforsch. **7**, 210 (1938). URSULA BAUMANN

Eine schnelle und einfache Methode zur direkten photoelektrischen Ultramikrobestimmung von Calcium und Magnesium in Serum, Cerebrospinalflüssigkeit und Urin beschreibt L. R. GJESSING[1]. — *Arbeitsweise.* 0,1 ml Serum werden zu 1,5 ml 0,3 n Natronlauge in einem Reagensglas gegeben, mit 0,025 ml 0,1%iger wäßriger Murexidlösung versetzt und im E.E.L.-Titrator mit Orangefilter 607 langsam mit 0,0005 m ÄDTA-Lösung aus einer 2 ml-Mikrobürette bis zum maximalen Galvanometerausschlag titriert. Der ÄDTA-Verbrauch entspricht dem Calciumgehalt. Durch Zugabe von 0,9 ml 0,6 n Glycinlösung wird der p_H-Wert 10 eingestellt, das Murexid durch kurzes Kochen zerstört und das Magnesium nach Zugabe von 0,05 ml Eriochromschwarz T-Lösung (10 mg Farbstoff und 100 mg Hydroxylammoniumchlorid werden in 10 ml 96%igem Äthylalkohol gelöst) in der heißen Lösung ebenso titriert. Die Blindwerte finden Berücksichtigung. Bei Anwendung der Methode auf die Analyse von Urin ist die Zugabe von 0,1 ml 0,05 m Natriumcitratlösung erforderlich. Die Methode ermöglicht eine befriedigende Genauigkeit. Die Zugabe von Kaliumcyanid zur Maskierung von vorhandenen Schwermetallspuren (Cd, Co, Cu, Fe, Zn) ist gewöhnlich nicht erforderlich. Eine Doppelbestimmung von Calcium und Magnesium benötigt etwa 10 min.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **11**, 190—193 (1959). Ullevål Hospital, Oslo (Norwegen). E. BANKMANN

Zur Selen-Mikrobestimmung in biologischem Material verwenden R. HANDLEY und C. M. JOHNSON[1] die spektralphotometrische Methode von K. L. CHENG[2] mit *3,3'-Diaminobenzidin* als Reagens. Die Verff. beschrieben ausführlich die Anwendung dieser Methode auf die *Selen-Mikrobestimmung in Pflanzen.*

Auch C. W. BONHORST und J. J. MATTICE[2] berichten über die Anwendung der *spektralphotometrischen Selenbestimmung* nach K. L. CHENG[2] auf die *Selen-Mikrobestimmung in biologischem Material.* Die Verff.[3] machen darauf aufmerksam, daß noch 0,2 μg Selen bestimmt werden können.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 2105—2106 (1959). Univ., Berkeley, Calif. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1738 (1956); vgl. diese Z. **157**, 117 (1957). — [3] Analyt. Chemistry **31**, 2106—2107 (1959). Univ. Portland 3, Ore (USA).
KLAUS BRODERSEN

Zur Bestimmung von Chromspuren in Humanplasma und roten Blutkörperchen teilen D. O. MILLER und J. H. YOE[1] eine spektralphotometrische Methode mit. Sie beruht auf der Absorption des rotvioletten Komplexes aus Diphenylcarbazid

und Dichromat in perchlor- oder schwefelsaurer Lösung. Das Chrom(III) wird dazu mit Ammoniumperoxydisulfat und Silbernitrat als Katalysator in 1 n Schwefelsäure durch Erhitzen oxydiert. Der hohe Eisengehalt der roten Blutzellen stört die Farbreaktion und wird zuvor mit Kupferron entfernt. — *Arbeitsweise.* Die Blutproben werden nach der Vorschrift von R. Monacelli, H. Tanaka und J. H. Yoe[2] verascht und die entstandenen Nitratsalze anschließend durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfatsalze übergeführt. Der Rückstand wird in 3 ml 1 n Schwefelsäure aufgenommen und mit 1 Tr. 1,5 n Silbernitratlösung versetzt. Nach dem Erhitzen auf 90 bis 95° C wird 0,1 g festes Ammoniumperoxydisulfat zugefügt und das Erwärmen 30 min zur Zersetzung des überschüssigen Oxydationsmittels fortgesetzt. (Die Oxydation kann auch durch Erhitzen mit Cer(IV)-salz in 1—5 n Perchlorsäure vorgenommen werden.) Nach dem Abkühlen wird die Lösung in ein 10 ml-Meßkölbchen überführt, mit 0,5 ml Reagenslösung (siehe unten) versetzt und nach dem Auffüllen zur Marke die Absorption bei 544 nm gemessen (Beckman DU-Gerät, 1 cm-Corex-Küvetten). — Die Asche der roten Blutkörperchen wird in die Chloride verwandelt und in 1,2 n Salzsäure aufgenommen. Das Eisen wird hierin bei 0—5° C mit Kupferron gefällt und der Niederschlag mit Chloroform extrahiert. Das Chrom bleibt hierbei praktisch vollständig in der wäßrigen Phase wie mit radioaktivem Chrom-51 überprüft worden ist. Die wäßrige Phase wird zur Trockne eingedampft. der Rückstand in die Sulfate übergeführt und weiterbehandelt wie zuvor beschrieben. Der Chromgehalt wird einer Eichkurve entnommen, die mit synthetischen Aschen von bekannten Chromgehalten aufgestellt wurde. Das Beersche Gesetz ist von 0,01—1,0 ppm Cr erfüllt. — *Reagenslösung.* 4 g Phthalsäureanhydrid werden in heißem 95%igem Äthylalkohol gelöst und nach dem Abkühlen werden 0,25 g Diphenylcarbazid zugegeben. Die Lösung wird mit 95%igem Alkohol auf 100 ml verdünnt und im Eisschrank aufbewahrt. Eine allmählich auftretende strohgelbe Färbung ist ohne Bedeutung. — Die Ergebnisse sind sehr gut. Von 1 ppm Chrom werden 0,99 in „synthetischer" Asche bzw. 0,97 ppm bei den roten Blutkörperchen mit Standardabweichungen von $\pm 1{,}6\%$ bzw. $\pm 4\%$ wiedergefunden. Ferner besteht gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen nach dieser Methode und spektrochemischen Werten. Die gefundenen Chromwerte schwanken zwischen 0,017 und 0,052 ppm, was sich mit Literaturangaben weitgehend deckt.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 378—383 (1959). Univ. Virginia, Charlottesville, Va. (USA). — [2] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **1**, 577 (1956).

E. Bankmann

Eine spezifische, empfindliche und schnelle Mikromethode zur Bestimmung von Ketokörpern im Blut gibt O. Hansen[1] an. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von L. A. Greenberg und D. Lester[2], bei der β-Oxybuttersäure und Acetessigsäure in Aceton übergeführt werden. Die Verbesserung besteht hauptsächlich darin, daß das Reaktionsprodukt destilliert wird, ein Überschuß von 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit 0,5 n Natronlauge ausgeschüttelt wird und störende flüchtige Substanzen aus den Reagentien durch Kochen entfernt werden. Man erhält reproduzierbare Werte, und zugesetzte „Ketokörper" findet man quantitativ wieder. — *Ausführung.* Das Blut fängt man in Mikroreagensgläsern auf, deren Innenwandung mit angetrocknetem Heparin überzogen ist. In einem Zentrifugenglas soll die Gesamtflüssigkeitsmenge der Probe 1,6 ml betragen. Zu dem Zweck füllt man 1,400—1,575 ml Wasser und entsprechend 0,200—0,025 ml Blut ein. Dazu gibt man 0,2 ml 10%ige (G./V.) Natriumwolframatlösung, schüttelt, fügt 0,2 ml 0,66 n Schwefelsäure (siehe unten) hinzu, schüttelt wieder und läßt 10 min bedeckt stehen. Man zentrifugiert 15 min bei 3000 U/min, pipettiert 1,0 ml klaren Überstand in den 100 ml-Pyrex-Destillierkolben (Abb. 1), verdünnt mit Wasser auf

15 ml, setzt 1,5 ml Chromschwefelsäurereagens (siehe unten) zu und destilliert unter intensiver Kühlung, bis nur noch rund 2 ml im Destillierkolben verbleiben. Von dem auf 15 ml verdünnten Destillat pipettiert man 3,0 ml in ein graduiertes Glasstöpselgefäß von 25 ml Inhalt, fügt 2 ml 0,1%ige (G./V.) 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung höchster Reinheit in 2 n Salzsäure sowie 10,0 ml Tetrachlorkohlenstoff hinzu und schüttelt 5 min kräftig. Nach Trennung der Phasen in einem Scheidetrichter gibt man die organische in das graduierte Gefäß zurück, wäscht den Scheidetrichter mit Wasser und schüttelt die Tetrachlorkohlenstoffphase aus dem graduierten Gefäß im Scheidetrichter mit 10 ml Wasser kurz aus. Nach Spülen des graduierten Gefäßes mit Wasser schüttelt man darin die Tetrachlorkohlenstoffphase mit 3 ml 0,5 n Natronlauge 3 min lang. Den Inhalt gibt man in einen trockenen Scheidetrichter und mißt nach Trennen in der organischen Phase die Extinktion gegen Tetrachlorkohlenstoff bei 349 nm. Dann ist $[(DU - DR) \cdot 0{,}008 \cdot 100]/[(DS - DR) \cdot A] = X$, darin ist DU = Extinktion der Probe; DR = Extinktion des Reagensblindansatzes, bei dem 3 ml Destillat durch 3 ml Wasser ersetzt sind; DS = Extinktion einer Standardlösung aus 0,2 ml von 4,0 mg Aceton/100 ml Wasser; A = Milliliter Blut; X = Milligramm Ketokörper als Aceton/Milliliter Blut. Der gefundene Wert für DS bleibt für das benutzte Instrument konstant. DR muß für jeden neuen 2,4-Dinitrophenylansatz bestimmt werden. Das Reagens hält sich dunkel und kühl einige Wochen, E_{349} darf 0,085 nicht übersteigen. Bei extrem hohen Werten verdünnt man das Blut oder nimmt weniger als 1 ml für die Destillation, was bei der Berechnung zu berücksichtigen ist. Wenn kleinere Blutmengen als angegeben benutzt werden müssen, verwendet man mehr als 3 ml Destillat, aber nicht über 6 ml. Die Methode ist für kleine Laboratoriumstiere ausgearbeitet, dürfte aber auch in der Klinik gute Dienste leisten. — *0,66 n Schwefelsäure.* In einem 1500 ml-Kolben versetzt man 250 ml 0,66 n Schwefelsäure mit 75 ml Wasser und konzentriert durch Kochen in mindestens 30 min wieder auf 250 ml; der Faktor muß auf $\pm$ 0,01 stimmen. — *Chromschwefelsäure.* Man mischt 152 ml Wasser mit 80 ml konz. Schwefelsäure (D 1,84), fügt 80 ml 5%ige (G./V.) wäßrige Kaliumdichromatlösung hinzu und konzentriert wie oben auf 240 ml. Das Verhältnis $H_2SO_4/K_2Cr_2O_7$ muß genau stimmen.

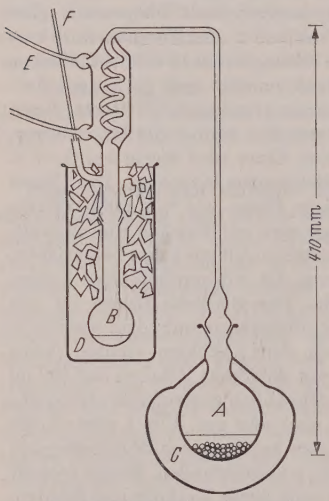

Abb. 1. Destillationsapparat nach HANSEN. *A* Destillationskolben; *B* Vorlage; *C* elektrischer Heizmantel; *D* Gefäß mit Eiswasser; *E* Wasserzuführung; *F* Luftkühler

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **11**, 259—268 (1959). Biol. Labs. Mecodumex, Dumex Ltd., Kopenhagen (Dänemark). — [2] J. biol. Chemistry **154**, 177 (1944).

E. MÜLLER, WÜRZBURG

Zur photometrischen Bestimmung der veresterten Fettsäuren im Blutserum mit der Hydroxamsäuremethode gibt H. WELLER[1] nach eingehenden Vorversuchen folgende *Arbeitsweise* an. In einem 25 ml-Meßkolben gibt man zu 15 ml Alkohol-Äther (3:1) (beide müssen wasserfrei, Alkohol aldehydfrei und Äther peroxydfrei sein) tropfenweise 1 ml Serum, läßt in heißem Wasser einmal aufwallen, kühlt abfüllt mit Alkohol-Äther zur Marke auf und filtriert bedeckt. 6 ml Filtrat (bei fett-

reichen Seren 3 ml) pipettiert man in einen 50 ml-Kjeldahl-Kolben und läßt einen Blindwert mit 6 bzw. 3 ml Alkohol-Äther mitlaufen. Die Kolben kommen in einen Vakuumexsiccator oder -heizschrank, die auf 50—60° C eingestellt sind, der Exsiccator durch Eintauchen in entsprechend warmes Wasser. Nach völligem Trocknen im Vakuum in etwa 15 min verschließt man die Kolben und kühlt sie in Eiswasser. Man setzt 5 ml über Natriumdraht stehenden Äther obiger Qualität, der eben dem Kühlschrank entnommen wurde und je 0,20 ml Hydroxylaminhydrochloridlösung (siehe unten), sowie Natriumalkoholatlösung (siehe unten) zu, die beide vorher auf Raumtemperatur gebracht waren. Die Stopfen werden nur zum Einpipettieren geöffnet, und man schwenkt die Kolben im Eiswasser gut um. Nach 5—7 min evakuiert man die Kolben bei allmählich steigendem Vakuum unter Umschwenken und taucht sie zuletzt in Wasser von 60° C bis zur völligen Trockne. Nach Abkühlen pipettiert man 10 ml Eisenreagenslösung (siehe unten) ein, filtriert nach 5—20 min und mißt die Extinktion bei 530 nm in der 1 cm-Küvette gegen den Blindansatz. Bei Verwendung von 3 ml Filtrat multipliziert man mit 8,33, um äquivalente Fettsäuren in 1 ml Serum zu erhalten. Bei Extinktionen über 1 kann man 0,2 cm Schichtdicke verwenden. Das Beersche Gesetz gilt bis 25 μÄq. Ester/Ansatz. Für die Eichkurve benutzte man Triglyceridlösungen in Chloroform mit 2μ Äq./ml, von denen man 1, 2 und 3 ml im Kjeldahl-Kolben wie oben behandelt. Die Methode liefert reproduzierbare Werte, die mit denen einer gravimetrischen übereinstimmen. Im Gegensatz zur gravimetrischen erfaßt sie nur die veresterten Fettsäuren. Die freien Fettsäuren machen aber nur 2% der Gesamtfettsäuren aus. — *Hydroxylaminhydrochloridlösung.* 2,5 g Hydroxylaminhydrochlorid p. a. löst man in 4 ml Wasser und füllt mit abs. Äthanol auf 100 ml auf. Im Kühlschrank 3 Wochen haltbar. Man prüft 0,2 ml = 5 mg Hydrochlorid nach Kjeldahl-Veraschung. 1 ml 0,01 n Schwefelsäure entsprechen 0,695 mg Substanz. — *Natriumalkoholatlösung* mit 22,5 mg Na/ml. 1,5 g Natrium p. a. (unter Benzol abgewogen) löst man in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit Calciumchloridrohr in 50 ml abs. Äthanol (siehe oben) unter Kühlen in Eiswasser. Mit 1 ml 0,1 n Salzsäure stellt man die Konzentration genau fest: Milliliter 0,1 n Salzsäure · 2,30 = Milligramm Na/Milliliter, und stellt mit Alkohol auf 22,5 mg Na/ml ein. Im Kühlschrank höchstens 1 Woche haltbar. — *Eisenperchloratstammlösung.* 6,0 g Fe $(ClO_4)_3 \cdot 12\ H_2O$ löst man in 30 ml Wasser und fügt 60 ml 70%ige Perchlorsäure hinzu. — *Eisenreagenslösung.* 5 ml Stammlösung füllt man mit 96%igem Äthanol auf 100 ml auf, nur 1 Tag haltbar.

[1] Klin. Wschr. **37**, 951—957 (1959). Freie Univ. Berlin.

E. Müller, Würzburg

Über Methoden zur Analyse von Fettstoffen, die aus Menschenarterien und anderen Geweben extrahiert werden, berichten C. J. F. Böttcher, F. P. Woodford, E. Boelsma-van Houte und C. M. van Gent[1]. Es handelt sich um eine eingehende Prüfung der für die in Frage stehenden Verbindungen angegebenen Trennungs- und Bestimmungsmethoden. Dabei entwickeln Verff. aus den bekannten Methoden einen ausführlich geschilderten Gang, mit dem 50 mg Lipide in *Phosphatide, freie Fettsäuren, Sterinester, Glyceride + freie Sterine* und *Fettsäuregemischen* getrennt werden können. Diese Fraktionen werden nach Methylierung gaschromatographisch analysiert. Verff. führen folgende Hauptschritte durch: Extraktion der gefriergetrockneten Gewebe mit Methanol-Chloroform (1:2); Reinigung über Cellulosesäulen; Dialyse durch Gummimembran; Isolierung der freien Fettsäuren; Chromatographie des „neutralen Dialysates" an Kieselsäure; Verseifung; Methylierung und Gaschromatographie. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 794—814 (1959). Univ. Leiden (Holland).

E. Müller, Würzburg

Aminosäuren. A. E. Bender, J. A. Palgrave und B. H. Doell[1] berichten über eine *Überprüfung der von* S. Moore und W. H. Stein[2] *empfohlenen austauschchromatographischen Methode zur Bestimmung von Aminosäuren*, die als Gemeinschaftsarbeit von 10 verschiedenen Laboratorien vorgenommen wurde. Es wurde festgestellt, daß *Glycin, Phenylalanin, Lysin, Valin, Serin, Threonin, Asparaginsäure, Glutaminsäure* und *Tyrosin* mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm$ 2% wiedergefunden werden. Für *Alanin, Leucin, Isoleucin, Arginin, Histidin, Prolin* und *Methionin* beträgt der Fehler $\pm$ 8%. Die *Cystinbestimmung* ist nicht befriedigend, kann jedoch mit Hilfe eines Korrekturfaktors brauchbar gestaltet werden. Übereinstimmend wird weiter festgestellt, daß die Genauigkeit der Ergebnisse sehr von der strengen Einhaltung der Arbeitsvorschriften abhängig ist.

[1] Analyst **84**, 526—536 (1959). Bovril Ltd., London (England). — [2] J. biol. Chemistry **221**, 893 (1954); vgl. diese Z. **151**, 73 (1956). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Mucopolysacchariden wird von N. Blumenkrantz[1] eine einfache und schnell reproduzierbare Trübungsmessung mit Chloriden von Imidazoliniumverbindungen vorgeschlagen. Die Mucopolysaccharide können in Konzentrationen von 1,5—160 μg bestimmt werden. — *Ausführung.* Zu 1 ml der zu untersuchenden Lösung gibt man 0,1 ml des Imidazolreagenses [z. B. 0,3 ml 60%ige Isopropanollösung des Chlorids von 1-(2-Oxäthyl-2n-alkyl-1-(oder-3-)benzyl-2-imidazolin mit Propanol auf 50 ml verdünnt], schüttelt durch und läßt 10 min ruhen. Die Trübungsmessung wird im Hilger-Spektrophotometer Modell 760 mit Grünfilter oder im Beckman DU vorgenommen. Im Beckman-Spektrophotometer werden die Küvetten mit 2 ml Pufferlösung (3 ml 0,5 m Essigsäure, 97 ml 0,5 m Na-Acetatlösung und 4,38 g NaCl) aufgefüllt. Als Blindwert wird eine Lösung mit 1 ml Pufferlösung und 0,1 ml Reagenslösung verwendet.

[1] Laboratorio (Granada) **28**, 329—332 (1959). Univ. Jerusalem (Israel) und Tucumán (Argentinien). Irmgard Pfitzer

Die Bestimmung von Sulfonamiden in Blut und Harn führt I. Éllö[1] durch, indem er die von E. Zöllner und G. Vastagh[2] ausgearbeitete Methode modifiziert. Sie beruht darauf, daß die aromatische Aminogruppe diazotiert und mit Thymol gekuppelt wird. — *Arbeitsweise.* Zur *Bestimmung im Blut* wird 1,00 ml Oxalatblut mit Wasser auf 40 ml verdünnt, nach 1—2 min mit 10,0 ml 15%iger Trichloressigsäurelösung versetzt und filtriert. Zu 10 ml Filtrat gibt man 2,5 ml 10%ige Salzsäure und stellt die Flüssigkeit bis zum Temperaturausgleich in ein Eisbad. Dann setzt man 5 ml 0,5%ige Natriumnitritlösung zu, läßt 5 min stehen, gibt 1 g Carbamid zu (Entfernung von überschüssigem Nitrit) und läßt 15 min unter häufigem Umschütteln stehen. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung werden 1 ml 0,5%ige mit 10%iger Natronlauge bereitete Thymollösung und gleich darauf 4 ml 10%ige Natronlauge zugefügt. Nach 10 min verdünnt man je nach Farbintensität auf 50 oder 100 ml oder gar nicht und mißt die Extinktion bei 470 nm (Schichtdicke 5 cm). Die Werte werden einer Eichkurve entnommen. Genauso erfolgt die *Bestimmung in Gewebeflüssigkeiten.* — Zum *Nachweis im Harn* verdünnt man 0,50 ml Harn auf 50,0 ml und führt mit 10,0 ml dieser Lösung die Bestimmung so aus, wie nach der Enteiweißung beim Blut beschrieben. Liegt kein freies, sondern *acetyliertes Sulfonamid* vor, so muß man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung (siehe oben) 1 Std auf dem siedenden Wasserbad hydrolysieren und kann dann wie beschrieben weiterarbeiten.

[1] Pharmazie **14**, 571—572 (1959). Lab. Ungar. Pharmakopöe-Kommission, Budapest (Ungarn). — [2] Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **96**, 199 (1957); vgl. diese Z. **160**, 206 (1958). Ursula Baumann